



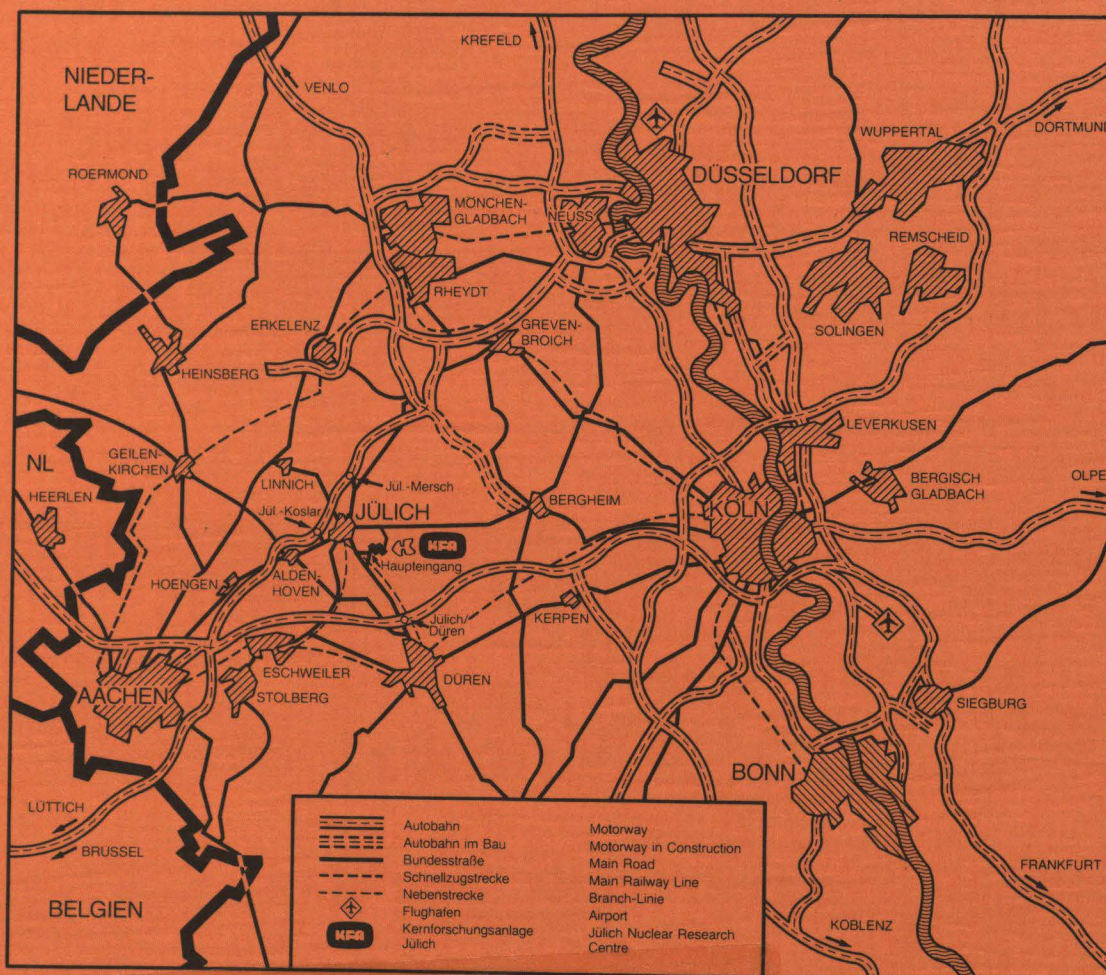
**KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH**  
Institut für Chemie

**Der U/UT<sub>3</sub>-Lagerbehälter  
im Tritium-Lager**

von  
U. Kurz

Jül-Spez-258  
Mai 1984  
ISSN 0343-7639





Als Manuskript gedruckt

## Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 258

Institut für Chemie Jül-Spez-258

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH  
Postfach 19 13 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)  
Telefon: 02461/610 · Telex: 833 556-0 kf d



# **Der U/UT<sub>3</sub>-Lagerbehälter im Tritium-Lager**

von  
U. Kurz

## Summary:

In connection with the setting up of an installation for the containment and handling of 10 g tritium, pressure resistant tritium storage vessels which could be heated to 550 °C, and which had a nominal capacity of 1,9 g and a maximum capacity of 5,7 g tritium, were developed.

The present report gives, in addition to estimations and calculations, the results of measurements on individual components of the storage vessel and its accessories, together with those on a prototype storage vessel.

The measurements carried out with hydrogen showed that under suitably chosen operating conditions, a storage vessel can be loaded in 15 minutes and discharged in 2 1/2 hours (limited by thermal capacity), without any carryover of uranium being observed.

Most of the measurements were carried out on the thermal behaviour and flow resistance of the vessel, as well as hydrogenation, dehydrogenation, hydrogen adsorption from helium and isotopic mixture effects. The sensitivity of a calorimetric tritium determination in this prototype storage vessel was determined.

## Zusammenfassung:

Im Zusammenhang mit der Errichtung einer Anlage zur Einschließung und Handhabung von 10 g Tritium wurden druckfeste, bis 550 °C heizbare Tritium-Lagerbehälter mit einer Nenn-Speicherkapazität von 1,9 g und einer Maximalkapazität von 5,7 g T<sub>2</sub> entwickelt.

Der vorliegende Bericht gibt neben Abschätzungen und Berechnungen insbesondere die Resultate von Messungen an Einzelkomponenten des Lagerbehälters und seinen Betriebseinrichtungen sowie an einem Prototyp-Lagerbehälter wieder.

Die mit Wasserstoff durchgeführten Messungen ergaben, daß bei geeignet gewählten Betriebsbedingungen ein Lagerbehälter innerhalb von etwa 15 Minuten beladen und innerhalb von 2 1/2 Stunden entladen (begrenzt durch thermische Trägheit) werden kann, ohne daß eine Uran-Verschleppung beobachtet wird.

Im wesentlichen wurden Messungen zum thermischen Verhalten und Strömungswiderstand, zur Hydrierung, Dehydrierung und Wasserstoffaufnahme aus Helium und zum Isotopenvermischungseffekt durchgeführt. Die Empfindlichkeit einer kalorimetrischen Tritium-Mengenmessung in diesem Prototyp-Behälter wurde bestimmt.

## INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. EINLEITUNG	1
1.1. Der Getter	1
1.2. Der Lagerbehälter	3
2. ABSCHÄTZUNGEN UND BERECHNUNGEN	4
2.1. Tritiumaufnahme im Uran, Getterkapazität, Reaktionswärmen, Temperaturen	4
2.2. Das Uran-/Uran-Tritid-System	6
2.3. Berechnung der maximal möglichen $T_2$ /He-3-Drücke im abgeschlossenen Uran-Tritid-Behälter	9
2.4. Maximale Löslichkeit von Tritium in der Behälterwand	12
2.5. Stationäre Tritiumpermeation	14
2.6. Zeitliche Verzögerung bis zum Erreichen der stationären Permeationsflußdichte	17
2.7. Reinigung von verunreinigtem Tritium-Gas durch fein verteiltes Uran-Metall	19
2.8. Temperaturgradienten innerhalb des Behälters	23
3. MESSUNGEN AN EINZELKOMPONENTEN DES LAGERBEHÄLTERS UND SEINEN BETRIEBSEINRICHTUNGEN	24
3.1. Der Uran-Getter	24
3.1.1. Chemische Vorbehandlung, Uran-Inhalt der einzelnen Lagerbehälter	24
3.1.2. Reaktion der Uran-Füllung mit Wasserstoff	26
3.2. Erzwungene Strömung	28
3.2.1. Charakteristik des "Metal-Bellows"-Kompressors	28
3.2.2. Durchflußcharakteristik Kopfventile Lagerbehälter	29

	Seite
3.2.3.	Druckabfall an den Metall-Sinterkörpern 30
3.2.4.	Leckrate der Steckmuffe im Gaszuführungsrohr innerhalb des Getterbehälters 34
4.	MESSUNGEN AM PROTOTYP-LAGERBEHÄLTER 35
4.1.	Der Meßaufbau 35
4.2.	Thermisches Verhalten 36
4.2.1.	Aufheizverhalten mit Rohr-Heizkörper 36
4.2.2.	Aufheizverhalten mit Aufspann-Heizkörper 37
4.2.3.	Aufheizverhalten mit Helium im Behälter-Zwischenraum 38
4.2.4.	Auftretende Temperaturen, Temperaturdifferenzen 38
4.2.5.	Abkühlverhalten 41
4.2.6.	Wärmeinhalt und Verhalten bei Ausfall der Kühlung 42
4.3.	Strömungsverhalten 43
4.3.1.	Unformierter Behälter 43
4.3.2.	Abhängigkeit von Beladungszustand und Zyklenzahl 44
4.3.3.	Uran-Verschleppung aus dem Lagerbehälter 47
4.4.	Hydrierung / Dehydrierung 49
4.4.1.	Erstmalige Hydrierung 49
4.4.2.	Hydrierung/Dehydrierung mit konditioniertem Behälter 50
4.4.3.	Wasserstoff-Aufnahme aus Helium 52
4.4.4.	"Memory"-Effekt 54
4.5.	Behälterzwischenraum 56
4.6.	Tritium-Inventar-Bestimmung 57
5.	DANKSAGUNG 59
6.	LITERATUR 60
7.	ABBILDUNGEN

## 1. EINLEITUNG

Der vorliegende Bericht gibt eine Zusammenstellung der Daten, die im Zusammenhang mit der Entwicklung der Tritium-Lagerbehälter, die im 100.000 Ci-Tritium-Lager der KFA eingesetzt sind, gewonnen wurden.

Diese Daten, die aufgrund von Literaturwerten errechnet, abgeschätzt und durch Messungen an Einzelteilen bzw. einem Prototyp-Behälter ermittelt wurden, sollen für die Betreiber der Lagerbehälter ein Anhalt sein; sie sind typisch für die gefertigten Behälter. Ihre Übertragbarkeit auf einzelne Behälter sollte jedoch jeweils kritisch geprüft werden (beispielsweise wenn einer Rechnung freie Volumina zugrunde liegen). Zu beachten ist auch, daß sämtliche Messungen unter Verwendung von Wasserstoff, ausnahmsweise Deuterium, durchgeführt wurden. Eine kurze Zusammenfassung wesentlicher Eigenschaften dieses Lagerbehälters wurde bereits früher gegeben (1).

### 1.1. Der Getter

Als Getter-Material für die Bindung des Tritiums wurde Uran gewählt. Hierfür sprechen mehrere Vorteile:

- Das System  $\text{U}/\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$ ,  $\text{T}_2$  ist sowohl im Hinblick auf die Thermodynamik wie auch die Kinetik sehr gut untersucht (vergl. Abschnitt 2.2.).
- Erfahrungen in Bau und Betrieb von Lagerbehältern für Tritium liegen vor (2,3,4).
- Fein verteiltes Uran eignet sich in besonderem Maße für die Aufnahme von Tritium auch bei tiefen Temperaturen. Es nimmt Wasserstoff noch bei  $-115^\circ\text{C}$  auf (5).
- Bei Raumtemperatur nimmt geeignet konditioniertes Uran Wasserstoff auch bei niedrigem Druck mit hoher Geschwindigkeit auf, während die meisten anderen Metalle entweder dazu



hohe Drücke erfordern oder praktisch keine wasserstoff-permeablen Oberflächen mehr besitzen (6).

- Der Zersetzungsdruck von  $U/UT_3$  liegt bei Zimmertemperatur im Bereich von  $10^{-9}$  bar und erreicht bei etwa  $400^{\circ}C$  1 bar (2,7).
- Bindung bzw. Zersetzung von Verunreinigungen wie  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $T_2O$  und tritierter Kohlenwasserstoffe, damit Reinigung des eingelagerten Tritiums.
- Relativ geringe Löslichkeit von Wasserstoff in Uran.

Die Freisetzung von durch radioaktiven Zerfall gebildetem He-3, auch über lange Zeiträume, ist untersucht (2,8).

Ein gewisser Nachteil des Gettermaterials ist darin zu sehen, daß infolge von wiederholten Hydrier- und Dehydriervorgängen das kompakte Uran zu einem sehr feinem Pulver mit einer Schüttdichte von etwa  $1,4 \text{ g/cm}^3$  zerfällt. Dabei erreicht seine Korngröße den Bereich von etwa  $1 \text{ }\mu\text{m}$  und kleiner. Allerdings wird erst durch die damit verbundene Zunahme der Oberfläche (auf etwa einige  $\text{m}^2/\text{g}$ ) unter anderem seine hohe Reaktionsfähigkeit erreicht.

Bei der Konstruktion und beim Betrieb des Lagerbehälters war auf diese Materialeigenschaft Rücksicht zu nehmen, um einen Transport von U oder  $UT_3$  aus dem Lagerbehälter heraus zu verhindern. Deshalb wurde die Gettermetall-Füllung zwischen feinporigen Metall-Sinterkörpern eingeschlossen; für den Betrieb der Lagerbehälter sollten hohe lineare Strömungsgeschwindigkeiten im Getterbehälter vermieden werden, um Staub-Aufwirbelungen zu vermeiden bzw. klein zu halten (vergl. Abschnitt 4.3.2.).

## 1.2. Der Lagerbehälter

Eine schematische Übersicht über die Konstruktion des Lagerbehälters gibt die Abbildung 1.

Getterbehälter und Sinterkörper sind aus kohlenstoffarmen austenitischen Edelstählen (1.4404, 1.4435) gefertigt. Der Innenbehälter kann mit Hilfe einer austauschbaren Heizmanschette bis auf 550°C erhitzt werden. In diesem Betriebszustand ist der Behälter-Zwischenraum evakuiert, der Außenmantel wird gekühlt. Die Temperaturen werden an der Heizmanschette und am Getterbehälter mit Hilfe von Nickel-Chromnickel-Mantelthermoelementen (Philips Typ 2AB Ac 10-500) gemessen.

Nachfolgend sind einige für seinen Betrieb wichtige Daten zusammengestellt:

### Getterbehälter:

Maximal zulässiger Betriebsdruck	71 bar
Maximal zulässige Betriebstemperatur	550°C
Maximal zulässige Leckrate	$\leq 10^{-7} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{s}^{-1}$

### Behälter-Zwischenraum:

Zulässige Betriebsdrücke	50/-1 bar
Medium: Vakuum oder Edelgas	

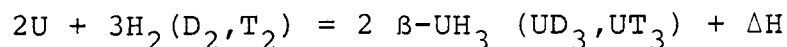
### Kühlmantel:

Maximal zulässiger Betriebsdruck	8 bar
Kühlmedium: Wasser	

## 2. ABSCHÄTZUNGEN UND BERECHNUNGEN

### 2.1. Tritium-Aufnahme im Uran

Metallisches Uran bindet in exothermer Reaktion reversibel Wasserstoff:



Für die Reaktion mit den einzelnen Wasserstoffisotopen werden folgende Reaktionswärmen angegeben:

Tabelle 1: Reaktionswärmen für die Bildung von  $UH_3$ ,  $UD_3$  und  $UT_3$  aus den Elementen

Produkt	$\Delta H_{298K}$		Autor
	Kcal/mol	K Joule/mol	
$UH_3$	$-30,5 \pm 0,7$	$-127,7 \pm 2,9$	Wicke (5)
$UD_3$	$-30,9 \pm 0,7$	$-129,4 \pm 2,9$	
$UT_3$	$-31,14 \pm 0,05$	$-130,4$	Abraham (9)

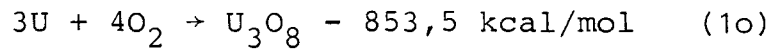
Aus der oben genannten Reaktionsgleichung lassen sich - für den vollen Formelumsatz - bei einem Uran-Inhalt des Lagerbehälters von 150 g folgende Tritium-Aufnahmen errechnen:

Tabelle 2: Tritiumaufnahme im Getter

				Liter $T_2$ bei 1 bar		He-3-Bildung $N_{cm^3}/Tag$
	g $T_2$	Ci $T_2$	Bq $T_2$	T=273 K	T=300 K	
1/3 Getter-Belegung	1,90	18 220	$6,7 \cdot 10^{14}$	7,06	7,76	2,17
Theoretisch volle Getter-Belegung $UT_{3,0}$	5,70	54 660	$2 \cdot 10^{15}$	21,18	23,27	6,50
$UT_{2,9}$	5,51	52 840	$1,96 \cdot 10^{15}$	20,47	22,49	6,29



Bei der Tritierung bzw. Oxidation des Getters können unter Zugrundelegung der o.a. Reaktionswärme für die Tritierung und der Reaktionsgleichung:



für die Oxidation folgende Wärmemengen errechnet werden:

	Q			
	Tritierung		Oxidation	
	k Joule	kcal	k Joule	kcal
Volle Getter-Belegung	80,2	19,15	749	179

Aus diesen Wärmen lassen sich für unseren Lagerbehälter maximal mögliche Temperaturen errechnen. Dazu nehmen wir an:

- Adiabates System
- Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit von  $c_p$  und  $\Delta H$
- Masse des (inneren) Lagerbehälters:  $m = 5 \text{ kg}$
- Spezifische Wärme für den Werkstoff 1.4404
 
$$c_p = 0,5 \text{ J/g} \cdot \text{grad} \quad (11)$$
- $c_{p(20^\circ)} \text{ Uran} = 27,45 \text{ J/g-atom} \cdot \text{grad} \quad (12)$ 

$$= 0,115 \text{ J/g} \cdot \text{grad}$$
- $c_p \text{ UT}_3$  gleich  $c_p \text{ UH}_3$ , angegeben mit
 
$$c_p = 0,715 + 3,71 \cdot \frac{T}{100} \text{ cal/mol} \cdot \text{grad} \quad (5)$$

$$= 0,21 \text{ J/g} \cdot \text{grad} \text{ bei } 27^\circ\text{C}$$

Da  $Q = (m_1 \cdot c_{p1} + \dots + m_n \cdot c_{pn}) \cdot \Delta T$  ist, erhält man für die Temperaturerhöhung des Lagerbehälters

$$\Delta T = \frac{Q}{m_{(ss)} \cdot c_{p(ss)} + m_{(U, \text{Verbindung})} \cdot c_{p(U, \text{Verbindung})}}$$

für den Fall der Hydrierung (Tritierung) etwa 32°C, im Falle der vollständigen Oxidation des Urans etwa 295°C.

Bei der Hydrierung können lokal höhere Temperaturen auftreten, die jedoch durch die endotherme Rückreaktion ( $\text{UH}_3 \rightarrow \text{U} + 3/2 \text{H}_2$ ) begrenzt sind. Die örtlich auftretende Spitztemperatur ist also vom vorgegebenen  $\text{H}_2$  ( $T_2$ )-Druck abhängig und kann die dem Zersetzungsdruck (= vorgegebener Druck) entsprechenden Werte im p/T-Diagramm nicht überschreiten.

Bei einer eventuellen Oxidation des Getters sind lokal sehr starke Erhitzungen möglich, da die Reaktion praktisch nur durch die zufließende Sauerstoff-Menge gesteuert wird. Dabei ist zu beachten, daß Uran ebenfalls mit Stickstoff reagiert.

In amerikanischen Labors wird ein Lufteinbruch in einen Getterbehälter infolge des selbstdämpfenden Verlaufs der Reaktion durch Gasausdehnung und Oberflächenbelegung als unkritisch angesehen (4).

## 2.2. Das Uran-Urantritid-System

Das System Uran/Wasserstoff ist vielfältig untersucht und beschrieben worden. Besonders sei hier auf die Arbeiten von Wicke (5), Carlson (2), Northrup (13) sowie auf die zusammenfassenden Darstellungen von Meusemann (14) und Mueller (15) hingewiesen.

Von besonderem Interesse für den Betrieb des Tritiumlagers sind die Vorgänge bei der Bildung und Zersetzung des Uranhydrids. Bei der Bildung des Hydrids ist zu beachten, daß - je nach Vorbehandlung, Reinheit und Temperatur des Urans - für die Hydrierung des Metalls Drücke erforderlich sind, die über den Zersetzungsdrücken des Hydrids bei gleicher Temperatur liegen (Hysterese). Abb. 2 verdeutlicht dieses Verhalten in extremer Weise.

Aus der Abb. 2 ist weiter ersichtlich, daß bei der Zersetzung des reinen Hydrids zunächst eine Druck-Anomalie ("dip") beobachtet wird, die vermutlich im Zusammenhang mit der Keimbildung beim Zersetzungsvorgang steht. Die Zersetzungsdrücke der Uran-Hydride ( $\text{UH}_3$ ,  $\text{UD}_3$  und  $\text{UT}_3$ ) wurden von mehreren Autoren gemessen. Sie können durch die Funktion

$$\log p = - \frac{A}{T} + B$$

wiedergegeben werden. Sie sind jedoch von der Zusammensetzung H/U im Getter abhängig (vergl. Abb. 3); Werte für die Randbereiche der Plateaus sind bei Carlson (2) gegeben. Tabelle 3 gibt einige A- und B-Werte aus der Literatur wieder, Tabelle 4 gibt die aus diesen Werten errechneten Zersetzungsdrücke für die genannten Systeme.

Tabelle 3: A- und B-Werte zur Errechnung von Zersetzungsdrücken

Zersetzung von	p in:	A	B	Autor
$\text{UH}_3$	Torr	4450±100	9,20±0,05	Wicke und Otto (5)
$\text{UD}_3$	Torr	4500±100	9,40±0,05	
$\text{UT}_3$	Torr	4471	9,461	Flotow und Abraham (7)
$\text{UT}_{2,9}$	Atm	4038,2	6,074	Carlson (2)
$\text{UT}_{0,04}$	Atm	4172,5	6,154	



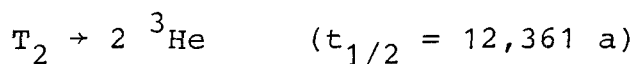
Tabelle 4: Aus den Werten der Tabelle 3 errechnete  
Zersetzungsdrücke (in atm)

T/C	UH <sub>3</sub>	UD <sub>3</sub>	UT <sub>3</sub>	UT <sub>2,9</sub>	UT <sub>0,4</sub>
0	$1,07 \cdot 10^{-10}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$	$1,63 \cdot 10^{-10}$	$1,95 \cdot 10^{-9}$	$7,57 \cdot 10^{-10}$
20	$1,38 \cdot 10^{-9}$	$1,48 \cdot 10^{-9}$	$2,13 \cdot 10^{-9}$	$1,99 \cdot 10^{-8}$	$8,34 \cdot 10^{-9}$
40	$1,29 \cdot 10^{-8}$	$1,41 \cdot 10^{-8}$	$2,01 \cdot 10^{-8}$	$1,51 \cdot 10^{-7}$	$6,78 \cdot 10^{-8}$
60	$9,17 \cdot 10^{-8}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$1,45 \cdot 10^{-7}$	$8,98 \cdot 10^{-7}$	$4,27 \cdot 10^{-7}$
80	$5,23 \cdot 10^{-7}$	$5,99 \cdot 10^{-7}$	$8,32 \cdot 10^{-7}$	$4,36 \cdot 10^{-6}$	$2,18 \cdot 10^{-6}$
100	$2,48 \cdot 10^{-6}$	$2,88 \cdot 10^{-6}$	$3,97 \cdot 10^{-6}$	$1,79 \cdot 10^{-5}$	$9,39 \cdot 10^{-6}$
120	$1,00 \cdot 10^{-5}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$	$6,35 \cdot 10^{-5}$	$3,48 \cdot 10^{-5}$
140	$3,54 \cdot 10^{-5}$	$4,24 \cdot 10^{-5}$	$5,74 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$
160	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$1,35 \cdot 10^{-4}$	$1,81 \cdot 10^{-4}$	$5,66 \cdot 10^{-4}$	$3,32 \cdot 10^{-4}$
180	$3,16 \cdot 10^{-4}$	$3,88 \cdot 10^{-4}$	$5,18 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$8,84 \cdot 10^{-4}$
200	$8,21 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$1,35 \cdot 10^{-3}$	$3,46 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-3}$
220	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$2,48 \cdot 10^{-3}$	$3,27 \cdot 10^{-3}$	$7,68 \cdot 10^{-3}$	$4,93 \cdot 10^{-3}$
240	$4,44 \cdot 10^{-3}$	$5,62 \cdot 10^{-3}$	$7,37 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
260	$9,39 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$
280	$1,88 \cdot 10^{-2}$	$2,42 \cdot 10^{-2}$	$3,14 \cdot 10^{-2}$	$5,94 \cdot 10^{-2}$	$4,08 \cdot 10^{-2}$
300	$3,59 \cdot 10^{-2}$	$4,66 \cdot 10^{-2}$	$6,02 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$7,48 \cdot 10^{-2}$
320	$6,56 \cdot 10^{-2}$	$8,56 \cdot 10^{-2}$	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$1,85 \cdot 10^{-1}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$
340	$1,15 \cdot 10^{-1}$	$1,51 \cdot 10^{-1}$	$1,94 \cdot 10^{-1}$	$3,08 \cdot 10^{-1}$	$2,23 \cdot 10^{-1}$
360	$1,95 \cdot 10^{-1}$	$2,59 \cdot 10^{-1}$	$3,30 \cdot 10^{-1}$	$4,97 \cdot 10^{-1}$	$3,66 \cdot 10^{-1}$
380	$3,21 \cdot 10^{-1}$	$4,26 \cdot 10^{-1}$	$5,43 \cdot 10^{-1}$	$7,79 \cdot 10^{-1}$	$5,83 \cdot 10^{-1}$
400	$5,11 \cdot 10^{-1}$	$6,83 \cdot 10^{-1}$	$8,68 \cdot 10^{-1}$	1,19	$9,03 \cdot 10^{-1}$
420	$7,93 \cdot 10^{-1}$	1,06	1,35	1,77	1,36
440	1,20	1,62	2,05	2,58	2,01
460	1,78	2,41	3,03	3,68	2,90
480	2,57	3,50	4,40	5,16	4,11
500	3,66	5,0	6,27	7,10	5,72
520	5,11	7,01	8,77	9,61	7,82
540	7,03	9,67	12,1	12,8	10,5
550	8,19	11,3	14,1	14,7	12,2

Bei den Tabellenwerten fällt auf, daß die (älteren) Daten von Flotow und Abraham für den Zersetzungsdruck von Urantritid Werte liefern, die unter denen liegen, die Carlson für  $UT_{2,9}$  angibt. Da sie andererseits nahe bei den Werten für  $UT_{0,4}$  liegen, ist eine mögliche Erklärung die, daß die älteren Werte an Uranproben mit relativ geringem Tritium-Gehalt gemessen wurden.

### 2.3. Berechnung der im Lagerbehälter maximal auftretenden Tritium-/Helium-3-Drücke

Bedingt durch den radioaktiven Zerfall des eingelagerten Tritiums ist im Lagerbehälter - je nach Lagerzeit - stets eine mehr oder weniger große Menge Helium-3 vorhanden:



(vergl. auch Abschnitt 4.4.3 und Abb. 34).

Dieses im Getter sich bildende  $^3\text{He}$  wird bei Raumtemperatur zunächst nur in sehr geringem Maße freigesetzt. Nach dem Erreichen höherer Konzentrationswerte im Getter nimmt die Freisetzungsgeschwindigkeit so zu, daß nach etwa drei Jahren ein stationärer Zustand erreicht wird, bei dem die Freisetzungsgeschwindigkeit der Produktionsgeschwindigkeit entspricht. Dieses zeitliche Verhalten ist jedoch von der Vorbehandlung des Getters abhängig. Als grobe Orientierung kann das Diagramm von Malinowski (Abb. 4) dienen. Für die Abtrennung des Helium-3 aus dem im Uran gebundenen Tritium wird empfohlen, den Getterbehälter auf  $200^\circ\text{C}$  zu erhitzen und dabei das Helium abzupumpen. Danach kann das Tritium freigesetzt und wieder an Uran gebunden werden, ohne daß eine zusätzliche Gaszirkulation erfolgen muß (4). Da beim Erhitzen des Getters das eingeschlossene  $^3\text{He}$  rasch abgegeben wird, sollte bei der Berechnung von möglichen auftretenden Drücken stets mit der völligen Freisetzung des Zerfallsproduktes gerechnet werden.

Unter Zugrundelegung dieser Annahme und einer Abschätzung des freien Volumens im Lagerbehälter (Abschätzung aufgrund Zeichnung zu  $V = 390 \text{ cm}^3$ ) lassen sich für unseren Lagerbehälter maximal mögliche Innendrucke (bei geschlossenen Anschluß-Ventilen) für die Nenn-Belegung (1/3 der Maximalkapazität) und für die maximal mögliche Belegung des Getters mit Tritium errechnen.

Tabelle 5: Errechnete maximal mögliche Innendrucke für den Getterbehälter bei Drittel-Beladung (7 Nl  $T_2$ )

Lager-zeit (a)	$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\underline{P_{T_2}}$ bar	$\underline{P_{\text{He-3}}}$ bar	$\underline{P_{\text{ges}}}$ bar	% des Tritiums am Getter gebunden      im Gasraum	
0	550	14,1	0	14,1	74	26
0,5		14,1	2,94	17,0	73,3	26,7
1		14,1	5,9	20	72,5	27,5
3		14,1	17,3	27,4	69	31
		<0,2	108	108	-	-
>100	20	<10 <sup>-8</sup>	38,5	38,5	100	-



Tabelle 6: Errechnete maximal mögliche Innendrucke für  
den Getterbehälter bei voller Beladung  
(21,2 Nl T<sub>2</sub>)

Lager- zeit (a)	T °C	P <sub>T<sub>2</sub></sub> bar	P <sub>He-3</sub> bar	P <sub>ges</sub> bar	% des Tritiums am Getter      im Gasraum gebunden	
0	550	14,1	0	14,1	91,4	8,6
0,5		14,1	8,8	22,9	91,2	8,8
1		14,1	18,1	32,2	90,9	9,1
3		14,1	52,4	66,5	89,8	10,2
		<0,6	331	331	-	-
>100	20	<10 <sup>-8</sup>	118	118	100	-

#### 2.4. Maximale Löslichkeit von Tritium in der Behälterwand

Für den praktischen Betrieb der Lagerbehälter ist es wichtig, abzuschätzen, welche Wasserstoff-Mengen sich in der Wand des Behälters und in seinen Einbauten lösen können. Diese Abschätzung ist aus Gründen der Tritium-Bilanzierung, Abschätzung der He-3-Bildung in der Gefäßwand und zur Beurteilung der Isotopenverdünnung (Austausch Tritium-Protium im Metall) wichtig.

Für eine grobe Abschätzung werden folgende Annahmen/Daten zugrunde gelegt:

Masse des exponierten Edelstahls 5 kg

Beladungsgrad: 50 % (entsprechend einem idealen Konzentrationsprofil bei einem Permeationsvorgang, der nicht durch Oberflächenreaktionen beeinflusst wird. Die gesamte Edelstahl-Masse wird als ebene Permeationswand angesehen)

Löslichkeitsangabe für  $T_2$  (GARBER (16)), austenitische Edelstähle:

$$S = 6,782 \times 10^{-2} \exp(-1094,7/T)$$
$$[S] = [Ncm^3 T_2 / cm^3 \text{ Stahl} \cdot \text{Torr}^{1/2}]$$

Dichte Edelstahl 1.4404:  $\rho = 7,95 \text{ g/cm}^3$  (11)

Aus den vorgenannten Daten lassen sich die in Tabelle 7 wiedergegebenen Werte errechnen. Die in der zweiten Spalte der Tabelle angegebenen Werte für die Lösung von Wasserstoff bei  $p = 1 \text{ atm}$  haben nur theoretische Bedeutung (rechnerische maximale Aufnahmefähigkeit des Edelstahls), während die mit "S(p) bei 50 % Beladung" angegebenen Werte der praktischen maximalen Aufsättigung unter Berücksichtigung des  $UT_3$ -Zersetzungsdruckes (Abschnitt 2.2., Werte von Flotow und Abraham) und des (idealisierten) Permeationsvorganges für den erst nach langer Zeit erreichten stationären Zustand errechnet wurden.

Tabelle 7: Lösung von Tritium in der Wand und den Einbauten  
des Tritium-Lagerbehälters

$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$S_{T_2}$ p=1atm Ncm <sup>3</sup>	$p_{T_2}$ über U/UT <sub>3</sub> atm	S(p) bei 50 %-Beladung des Edelstahls			gesättigte Lösung von T <sub>2</sub> in 150 g metal. Uran Ci
			Ncm <sup>3</sup>	Bq	Ci	
20	2,8 E 01	2,1 E-9	6,4 E-4	6,1 E 7	1,7 E-3	4 E-4
100	6,3 E 01	4 E-6	6,3 E-2	6 E 09	1,6 E-1	1,7 E-2
200	1,2 E 02	1,4 E-3	2,2	2,1 E 11	5,6	3,2 E-1
260	1,5 E 02	1,6 E-2	9,5	9,1 E 11	25	1,1
320	1,9 E 02	1,1 E-1	31	2,9 E 12	79	2,9
360	2,1 E 02	0,33	60	5,7 E 12	150	5
		0,1	33	3,2 E 12	85	2,7
400	2,3 E 02	0,87	110	1 E 13	280	8
		0,1	37	3,5 E 12	94	2,7
420	2,4 E 02	1,35	140	1,3 E 13	360	10
		0,1	38	3,7 E 12	99	2,7
440	2,5 E 02	2,05	180	1,7 E 13	470	12,3
		0,1	40	3,8 E 12	100	2,7
460	2,6 E 02	3,03	230	2,2 E 13	590	15
		0,1	42	4 E 12	110	2,7
500	2,9 E 02	6,27	360	3,4 E 13	920	21,6
		1	140	1,4 E 13	370	8,63
		0,1	45	4,3 E 12	120	2,7
550	3,1 E 02	14,1	580	5,6 E 13	1500	32,4
		1	160	1,5 E 13	400	8,63
		0,1	49	4,7 E 12	130	2,7

Bei Temperaturen über  $360^{\circ}\text{C}$  sind in der Tabelle 7 in Spalte 3 jeweils der der Temperatur entsprechende Zersetzungsdruck des Urantritids (jeweils obere Druckgrenze) und Drücke unterhalb des Zersetzungsdruckes angegeben. Aus dem Vergleich der zu diesen Werten errechneten Wasserstoffaufnahmen im Edelstahl mit den jeweiligen höchsten Druckwerten und den zugehörigen gelösten Wasserstoffmengen ist zu ersehen, daß der Wasserstoff-Inhalt der Wand, abgesehen von der zeitlich verzögerten Aufsättigung (Abschnitt 2.6.), stärker vom Innendruck des Behälters als von der Temperatur bestimmt wird.

Die Lösung von Tritium in metallischem Uran wurde nach Löslichkeitsangaben von Katz (22) errechnet; hierbei wurde angenommen, daß normaler Wasserstoff und Tritium in Uran die gleiche Löslichkeit haben. Es zeigt sich (Tabelle 7), daß bei allen betrachteten Temperaturen und Drücken die Tritium-Lösung im Uran wesentlich kleiner ist als die Tritium-Menge, deren Aufnahme im Edelstahl zu erwarten ist.

## 2.5. Stationäre Tritiumpermeation

Der stationäre Zustand für die Auspermeation von Tritium aus dem Getterbehälter in den Behälter-Zwischenraum wird durch den Tritium-Druck im Behälter, seine Temperatur, Wandstärke, Oberfläche und Materialeigenschaften bestimmt.

Um für den beschriebenen Behälter Permeationsflüsse errechnen zu können, müssen hier folgende Annahmen zugrunde gelegt werden:

- Gültigkeit der Richardson-Gleichung (diffusionsbestimmte Permeation) auch im Bereich tiefer Drucke (pessimistische Annahme)



- Gleiche Temperatur der gesamten Permeationsfläche
- Gültigkeit der von Maroni (17) gemessenen Permeationsdaten (316-SS) für das eingesetzte Behältermaterial

Eingesetzte Daten:

- Innere Oberfläche des Behälters :  $F = 385 \text{ cm}^2$
- Mittlere Waddicke:  $S = 8 \text{ mm}$
- Zersetzungsdruck  $UT_3$  nach Tabelle 4
- Permeationswerte nach Maroni (17):  
 $\phi_O = 1\,149 \text{ Ncm}^3 \cdot \text{mm} / \text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{atm}^{1/2}$   
 $Q_p = 15\,605 \text{ cal/Mol}$

Die daraus zu errechnenden Wasserstoffpermeationswerte können durch Multiplikation mit dem Faktor  $k = \sqrt{2/6} = 0,58$  näherungsweise in Tritiumpermeationswerte umgerechnet werden.

Aus

$$\phi_{H_2} = \frac{F}{S} \cdot p^{1/2} \cdot \exp(-Q_p/RT)$$

und den in Tabelle 4 errechneten Werten (nach Flotow (7)) für den Zersetzungsdruck des  $UT_3$  ergeben sich für den vorliegenden Behälter die in Tabelle 8 wiedergegebenen Permeationswerte.

Tabelle 8: Berechnete Permeationsraten für die Wand des  
UT<sub>3</sub>-Behälters

$\frac{T}{^{\circ}C}$	$\frac{p_{T_2}}{\text{bar}}$	Tritium		
		Ncm <sup>3</sup> /h	Bq/sec	Ci/h
20	2,1 E-9	3,1 E-12	8,2 E-5	8 E-12
100	4 E-6	4,3 E-8	1,1	1,1 E-7
200	1,4 E-3	6,8 E-5	1800	1,75 E-4
260	1,6 E-2	1,5 E-3	4 E 4	3,9 E-3
320	1,1 E-1	1,8 E-2	4,8 E 5	4,7 E-2
360	0,33	7,2 E-2	1,9 E 6	0,19
	0,1	4 E-2	1,1 E 6	0,1
400	0,87	0,25	6,6 E 6	0,645
	0,1	0,083	2,2 E 6	0,21
440	2,05	0,725	1,9 E 7	1,9
	0,1	0,16	4,2 E 6	0,41
	1	0,51	1,4 E 7	1,3
480	4,4	1,9	5 E 7	4,9
	0,1	0,29	7,7 E 6	0,75
	1	0,91	2,4 E 7	2,35
520	8,8	4,57	1,2 E 8	12
	0,1	0,49	1,3 E 7	1,3
	1	1,5	4 E 7	3,9
550	14,1	8,33	2,2 E 8	22
	0,1	0,7	1,9 E 7	1,8
	1	2,2	5,9 E 7	5,7

Vor einer Anwendung der errechneten Werte ist insbesondere bei tiefen Temperaturen zu beachten, daß erhebliche Abweichungen, bedingt durch eventuelle lineare Abhängigkeit des Permeationsflusses vom  $T_2$ -Druck, Korngrenzen-Diffusion und Oberflächenphänomene, auftreten können. (Die für die Extrapolation benutzten Permeationsdaten wurden in einem Temperaturbereich von 400 bis 800°C und in einem Druckbereich von 10 bis 600 Torr gemessen).

## 2.6. Zeitliche Verzögerung bis zum Erreichen der stationären Permeationsflußdichte

Die im vorangegangenen Kapitel abgeschätzten stationären Permeationsflüsse werden erst nach einer gewissen zeitlichen Verzögerung erreicht. Für den praktischen Betrieb der Behälter ist eine Abschätzung von Wert, die eine Beurteilung dieser Verzögerungszeit ermöglicht.

Im Falle einer rein diffusionsbestimmten Permeation besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen dem zeitlichen Anstieg des Permeationsflusses durch eine Wand und dem Diffusionskoeffizienten des permeierenden Atoms in dieser Matrix. Ändert man bei einem Permeationsexperiment primärseitig den Druck, so folgt die Änderung der Permeationsflußdichte  $\phi_p(t)$  mit einer gewissen zeitlichen Verzögerung. Als Verzögerungszeit  $t_{LAG}$  definiert man den Abszissenabschnitt, den die Tangente an die Kurve

$$\phi(t) = \int_0^t \phi_p(t') \cdot dt'$$

abschneidet. Dieser Abszissenabschnitt, der die Dimension einer Zeit hat, ist nach Barrer (18)

$$t_{LAG} = \frac{d^2}{6D}$$

mit  $d$  = Wandstärke

und  $D$  = Diffusionskoeffizient

Nach Wienhold (19) wird nach einer Zeit, die nahe bei dieser Verzögerungszeit liegt, gerade 50 % der stationären Permeationsflußdichte erreicht:

$$\tau_{50 \%} = \frac{6}{7,044} \cdot t_{\text{LAG}} = \frac{d^2}{7,044 \cdot D} ;$$

für 90 % und 99 % der stationären Permeationsflußdichte gilt

$$\tau_{90 \%} = \frac{d^2}{3,295 \cdot D}$$

$$\tau_{99 \%} = \frac{d^2}{1,863 \cdot D}$$

Der Diffusionskoeffizient und seine Temperaturabhängigkeit für Tritium im Edelstahl AISI Type 316 wurde von Austin (20) mit

$$D = 0,018 \times \exp (-0,61 \text{ eV/kT}) \quad (\text{cm}^2/\text{sec})$$

angegeben. Mit Hilfe dieser Beziehungen lassen sich für den betrachteten Lagerbehälter die folgenden Werte errechnen:

Tabelle 9: Errechnete Zeiten, nach denen bei der jeweiligen Temperatur 50 %, 90 % und 99 % der stationären Permeationsflußdichte erreicht werden, in Abhängigkeit von der Temperatur

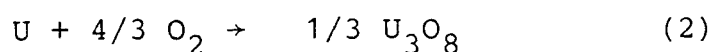
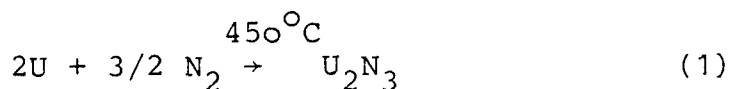
$\frac{T}{^\circ\text{C}}$	$\frac{D}{\text{cm}^2/\text{sec}}$	$\frac{\tau_{50}}{\text{h}}$	$\frac{\tau_{90}}{\text{h}}$	$\frac{\tau_{99}}{\text{h}}$
20	6 E-13	4,2 E 7 ( $\approx 4900$ a)	9 E 7	1,6 E 8
100	1,06 E-10	2,4 E 05 ( $\approx 28$ a)	5,1 E 05	9 E 05
200	5,8 E-9	4,4 E 03 (180 d)	9,3 E 03	1,6 E 04
300	7,9 E-8	320 (13 d)	6,9 E 02	1,2 E 03
400	4,9 E-7	51	109	193
450	1 E-6	25	53	94
500	1,9 E-6	13	28	50
550	3,3 E-6	7,6	16,2	28,6

Die Werte zeigen, daß bei tiefen Temperaturen innerhalb der Behälter-Lebensdauer die Tritium-Permeation zu vernachlässigen ist, falls die Wand nicht zuvor bei höheren Temperaturen beladen wurde. Dieses qualitative Ergebnis wird durch Rechnungen von Ells (21) über Tritium-Verteilungsprofile in der Wand von Tritium-Lagerbehältern bestätigt. Seine Rechnungen zeigen, daß die Tritium-Konzentration an der inneren Oberfläche eines Tritium-Lagerbehälters aus austenitischem Edelstahl bei einer Temperatur von 75°C (und konstantem T<sub>2</sub>-Druck im Behälter) nach Ablauf von 100 Jahren in einer Tiefe von etwa 2,6 mm nur noch 10 % und 5,3 mm von dieser Fläche entfernt nur noch etwa 1 % der Konzentration des Tritiums in unmittelbarer Nähe der inneren Oberfläche beträgt.

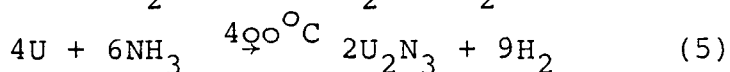
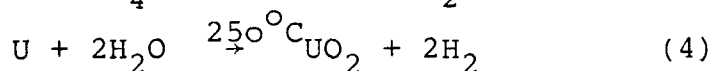
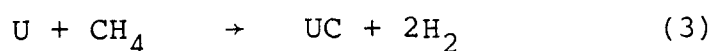
Andererseits ist aus den Daten ersichtlich, daß eine weitgehende Entfernung von Wasserstoff aus dem Edelstahl (vergl. Abschnitte 4.4.4. und 2.4.) nur durch Ausgasen bei möglichst tiefen Drücken und hohen Temperaturen über lange Zeiten möglich ist.

## 2.7. Reinigung von verunreinigtem Tritium-Gas durch fein verteiltes Uran-Metall

Nach Katz/Rabinowitch (22) kann in dem für den Betrieb des Tritium-Speicher-Behälter möglichen Temperaturbereich der Ablauf folgender Reaktionen mit gasförmigen Verunreinigungen angenommen werden:



(die Reaktion  $\text{U}_3\text{O}_8 + 2\text{H}_2 \rightarrow 3\text{UO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird erst im Bereich oberhalb 600°C wichtig)



Zur Abschätzung des Uran-Bedarfs zur Reinigung verunreinigten Tritium-Gases werden nachfolgend einige Beispiele für verschiedene denkbare Fälle von Verunreinigung gerechnet. Bei den Beispielen wird jeweils angenommen, daß eine vollständige Reaktion (Uran/Gas) erfolgt. Über die Reaktionskinetik können jedoch keine Angaben gemacht werden; es ist möglich, daß die Reaktionen (infolge Deckschichten durch Reaktionsprodukte) sich so stark verlangsamten, daß praktisch nur ein gewisser Anteil der berechneten Kapazität zur Verfügung steht. Bei den Zahlenbeispielen wird die He-3-Bildung unberücksichtigt gelassen, wie auch die Anwesenheit weiterer möglicher Verunreinigungen, wie etwa CO, CO<sub>2</sub> und Ar. Die Druck-Angaben beziehen sich auf Raumtemperatur.

#### Beispiel 1

Infolge eines Lecks füllt sich eine typische Tritiumgas-Transportflasche, in der Tritium-Gas transportiert wurde, bis zum Druck von einer Atmosphäre auf (Daten eines COGEMA-Transportbehälters)

$$\begin{aligned} V &= 20\,230\text{ cm}^3 \\ T &= 20^\circ\text{C} \\ p &= 0,767\text{ atm (T,D,H)}_2 \end{aligned}$$

Tabelle 10: Annahme der Änderung der Gaszusammensetzung in einer Transportflasche für gasförmiges Tritium durch Lufteintritt

Gaszusammensetzung				
	Einlagerung		Endzustand	
	<u>Anteil</u>	<u>Partialdruck</u>	<u>Anteil</u>	<u>Partialdruck</u>
	%	atm	%	atm
T <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	99,5	0,765	76,5	0,765
N <sub>2</sub>	0,075	0,0006	17,9	0,179
C(H,D,T) <sub>4</sub>	0,165	0,0013	0,8	0,008
O <sub>2</sub>	-	0	4,8	0,048
Summe		0,767		1,0



Hierbei wie auch in den folgenden Beispielen ist die Methan-Bildung, die bei der Lagerung von Tritium in Edelstahl-Behältern zu erwarten ist, mit etwa 1 % (vor dem Lufteinbruch) angenommen worden (23).

### Beispiel 2

Gleiche Annahmen wie Beispiel 1, jedoch Annahme des quantitativen Ablaufs der Reaktion

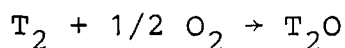


Tabelle 11: Änderung der Gaszusammensetzung in einer Transportflasche für gasförmiges Tritium durch Lufteintritt unter der Annahme der Oxidation von Tritium

Gaszusammensetzung				
	Einlagerung		Endzustand	
	<u>Anteil</u> %	<u>Partialdruck</u> atm	<u>Druckanteil</u> %	<u>Partialdruck</u> atm
Wasserstoff	99,6	0,765	59	0,595
N <sub>2</sub>	0,075	0,0006	40	0,405
C(H,D,T) <sub>4</sub>	0,165	0,0013	1	0,008
HTO) T <sub>2</sub> O	-	-	teilweise kondensiert	4g (0,033)
Summe		0,767		1,0

### Beispiel 3

Gleiche Annahmen wie Beispiel 1, jedoch lediglich eine Druckzunahme von 100 mbar durch Leckluft angenommen.

Tabelle 12: Änderung der Gaszusammensetzung in einer Transportflasche für gasförmiges Tritium durch Eintritt von 100 mbar Luft

Gaszusammensetzung				
	Einlagerung		Endzustand	
	<u>Anteil</u>	<u>Partialdruck</u>	<u>Anteil</u>	<u>Partialdruck</u>
	%	atm	%	atm
Wasserstoff	99,6	0,765	87,5	0,765
N <sub>2</sub>	0,075	0,0006	9,2	0,080
C(H,D,T) <sub>4</sub>	0,165	0,0013	0,9	0,008
O <sub>2</sub>	-	-	2,4	0,021
Summe		0,767		0,874

Für die Bindung dieser Verunreinigungen werden mindestens die in Tabelle 13 genannten Uran-Mengen benötigt.

Tabelle 13: Getter-Bedarf zur Reinigung von Tritium

Verunreinigung	Reaktionsgleichung	Uran-Bedarf (in g) für Beispiel		
		1	2	3
Stickstoff <sup>1)</sup>	1	47,8	108,1	21,4
Methan	3	1,6	1,6	1,6
Sauerstoff <sup>2)</sup>	2	7,2	-	3,2
	4	19,2	-	8,5
Wasser	-	-	17	-
Summe		56,6-68,6	126,7	26,2-31,5

- 1) Der Getter-Metall-Bedarf ist unabhängig von der chemischen Form, in der Stickstoff vorhanden ist.
- 2) Aufgrund der hohen Sauerstoffdrücke ist anzunehmen, daß Sauerstoff im wesentlichen nach Reaktionsgleichung (2) gebunden wird.

Aus den errechneten Werten ist ersichtlich, daß auch unter der Annahme der ungünstigsten Bedingungen (Beispiel 2) der Uran-Inhalt einer Tritium-Lagerflasche bei vollständigem Umsatz ausreicht, um alle Verunreinigungen, die beim Transport und der Handhabung von 3,9 g Tritium (37.000 Ci) in einen konventionellen 20 l-(COGEMA-)Transportbehälter eindringen können, aufzunehmen.

## 2.8. Temperaturgradienten innerhalb des Behälters

Für den zur Konstruktion des Getterbehälters des Tritium-Lagerbehälters eingesetzten Edelstahl 1.4404 wird das Wärmeleitvermögen bei Zimmertemperatur mit  $\lambda = 15 \text{ W/m} \cdot \text{grad}$  (11) angegeben. Wird mit Hilfe einer Heizmanschette auf eine Fläche von  $A = 280 \text{ cm}^2$  die Heizleistung  $P_{\text{max}} = 400 \text{ W}$  aufgebracht, so errechnet sich für eine Wandstärke von  $d = 8 \text{ mm}$  unter der Annahme einer in erster Näherung konstanten Wärmeleitfähigkeit des Materials im betrachteten Temperaturbereich über die Wand eine maximale Temperaturdifferenz von

$$\Delta T_{\text{max}} = \frac{P_{\text{max}} \cdot d}{\lambda \cdot A} = 7,6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Bei den durchgeführten Messungen wurde beobachtet, daß zwischen dieser Behälterwand und dem Zentrum des Behälters maximal eine Temperaturdifferenz von 40 Kelvin auftrat; es kann daher angenommen werden, daß der maximale radiale Temperaturgradient etwa 10 Kelvin/cm für die Konstruktion beträgt. Infolge der geringen Wärmeleitfähigkeit des Gettermaterials sind die hier auftretenden Temperaturgradienten wesentlich vom Gasdruck im Getterbehälter bestimmt (vergl. auch Abschnitt 4.2.4.).

### 3. MESSUNGEN AN EINZELKOMPONENTEN DES LAGERBEHÄLTERS UND SEINEN BETRIEBSEINRICHTUNGEN

#### 3.1 Der Uran-Getter

##### 3.1.1. Chemische Vorbehandlung

Zur Füllung des Getterbehälters wurden Uranmetallstücke, etwa 5 x 5 x 10 mm, mit einem U-235-Gehalt von 0,2 bis 0,4 %, einer standardmäßigen Reinheit von  $\leq 99,5$  % und mit einem maximalen Kohlenstoffgehalt von 750 ppm (Angaben des Lieferanten, Fa. Nukem/Hanau) benutzt. Obwohl diese kleinen, kompakten Blöckchen (mit einem mittleren Stückgewicht von etwa 5 g) in einem dichten Gefäß unter Argonatmosphäre geliefert wurden, waren sie mit einer schwarzen Kruste überzogen, die durch die nachfolgend beschriebene Reinigungsprozedur entfernt wurde.

Die Vorbehandlung wurde jeweils an Chargen so durchgeführt, daß am Ende der Reinigungsprozedur möglichst genau 50 g-Mengen abgepackt werden konnten. Wegen des relativ hohen Einzelgewichts der Uran-Blöckchen konnte die Chargen-Aufteilung nur grob erfolgen; mit Hilfe der nachfolgend beschriebenen Ätzprozedur wurde auch gezielt das Gewicht der einzelnen Chargen so verändert, daß am Ende der Reinigungsoperation jeweils eine Uranmenge von  $m = 50$  (+ 1,15; - 0,50) g, unter Argon in Glasampullen verschmolzen, vorlag. Im einzelnen wurde nach der Chargeneinteilung wie folgt verfahren:

1. Die oberflächliche schwarze Deckschicht wurde durch Abätzen in 8 N Salpetersäure bei Temperaturen zwischen 70 und 85°C entfernt. Den dabei beobachteten Masse-Verlust (der im Mittel etwa 5 g schweren kompakten Uran-Blöckchen mit einer mittleren geometrischen Oberfläche von je etwa 2,5 cm<sup>2</sup>) gibt Abb. 5 wieder.

2. Das so gereinigte, heiße, luftempfindliche Uran wurde in eisgekühlter 8 N  $\text{HNO}_3$  abgekühlt,
3. mehrfach mit vollentsalztem Wasser und
4. einfach mit reinem Äthanol gespült,
5. alkoholfeucht in gewogene Pyrex-Ampullen überführt,
6. gewogen,
7. die anhaftenden Äthanol-Reste durch Abpumpen an einer Hochvakuumapparatur entfernt,
8. die Ampullen mit 950 mbar Reinst-Argon gefüllt,
9. abgeschmolzen und
10. die abgeschmolzenen Ampullen gewogen.

Die so gereinigten und in Chargen aufgeteilten metallisch glänzenden Uran-Blöckchen wurden später unter Schutzgas-Bedingungen (Reinstargon) beim Hersteller in die vorbereiteten Getterbehälter überführt und die Sinterkörper (s. Abb. 1 und 31) eingepreßt. Dabei wurden Chargen mit Über- bzw. Untergewicht jeweils so in den Lagerbehältern kombiniert, daß diese die in Tabelle 14 genannten Füllmengen an Uran erhalten haben. Unmittelbar nach dem Einbringen von Uran und Sinterkörpern in den jeweiligen Getterbehälter wurde seine letzte Naht verschweißt und die Anschlußventile geschlossen. Der Innenraum des Getterbehälters bleibt somit bis zu seiner Inbetriebnahme mit Argon gefüllt.

Tabelle 14: Uran-Inhalt der einzelnen Lagerbehälter (in g)

Behälter-Nr.	obere Etage	mittlere Etage	untere Etage	Summe
1	51,15	50,35	49,30	150,80
2	50,64	50,22	49,98	150,84
3	50,15	51,05	49,60	150,80
4	50,55	50,35	49,90	150,80
5	50,63	50,58	49,65	150,86
6	50,65	50,65	50,35	151,65
7	50,79	50,53	50,26	151,58
8	50,68	50,15	50,00	150,83
9	50,90	50,40	49,52	150,82
10	50,45	50,40	50,00	150,85

### 3.1.2. Reaktion der Uran-Füllung mit Wasserstoff

Mit wie beschrieben gereinigtem Uran wurden Vorversuche zur Hydrierung von kompaktem Uran in einem Quarzgefäß durchgeführt. Dazu wurde dieses in einem Reaktionsrohr unter Wasserstoff ( $p = 585$  mbar) langsam erhitzt und dabei fortlaufend der Wasserstoffdruck gemessen. Es zeigte sich, daß bei etwa  $230^{\circ}\text{C}$  die erste deutlich erkennbare Reaktion einsetzte. Nach der Anfangsphase erwies sich bei Temperaturen über  $80^{\circ}\text{C}$  die zeitliche Änderung des Druckes als weitgehend unabhängig von der Temperatur. Noch nicht umgesetztes Uran nahm auch bei Temperaturen unter  $80^{\circ}\text{C}$  langsam Wasserstoff auf; bei Steigerung der Temperaturen auf  $90^{\circ}\text{C}$  wurde wieder die zuvor beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit erreicht. Insgesamt fiel der Wasserstoffdruck exponentiell mit der Expositionszeit (Abb. 6).



Das so erhaltene Hydrid wurde zersetzt und das feiner verteilt erhaltene Uran erneut hydriert. Abb. 7 A-F zeigt den jeweils beobachteten Druckabfall als Funktion der Zeit. Die Hydrierungen 2 (H2, Abb. 7A), 3 (H3, Abb. 7B), und 6 (H6, Abb. 7E), erfolgten bei erhöhten Temperaturen; der dem Temperaturverlauf zugehörige Zersetzungsdruck ist zur Orientierung (als unterbrochene Linie) eingezeichnet. Aus den Darstellungen ist ersichtlich, daß zunächst die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Aufnahme bis zur vierten Hydrierung zunimmt. Abb. 6E (H6) zeigt den Verlauf einer Hydrierung bei 240°C; die Messung ergab, daß sich bei dieser Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich verringert. Dieser Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb 200°C wurde auch von Wicke und Otto (5) erwähnt; bei dem Zersetzungsdruck von ca. 4 mbar sollte man einen starken Einfluß der Rück-Reaktion nicht erwarten. Abb. 7F (H7) zeigt wieder eine Hydrierung unter Bedingungen analog Abb. 7D (H5) und das analoge Verhalten in bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Abb. 8 stellt noch einmal diese Meßwerte so dar, daß die aufgenommene Wasserstoffmenge relativ zu der maximal möglichen Aufnahme als Funktion der Reaktionszeit zu entnehmen ist.

Abb. 9 gibt die zeitliche Entwicklung des Wasserstoff-Druckes und der Temperatur in einer Probe aus fein verteiltem Uran wieder. Zum Zeitpunkt  $t = 0$  wurde die Verbindung Gasvolumen/Getter hergestellt; praktisch momentan erfolgte ein starker Druckabfall und damit gekoppelt ein steiler Temperaturanstieg im Uran (gemessen mit einem 0,5 mm Ø Mantelthermoelement Ni/Cr-Ni, eingebettet im Uran-Pulver) bis auf mindestens 120°C. Nach dieser ersten Temperatur-Spitze erfolgte zunächst wieder ein Temperatur-Abfall und nachfolgend ein neuer, flacher Temperaturanstieg bei stetiger Verminderung des Wasserstoffdruckes über der Probe (Druckverlauf siehe auch Abb. 7F). Möglicherweise ist dieses Temperaturprofil durch unterschiedliche Reaktionsmechanismen zu erklären; so könnte der erste Temperatur-Peak durch die Adsorption von Wasserstoff an der Oberfläche des Uran-Pulvers verursacht werden,

der dann die Bildung von  $\text{UH}_3$  folgt.

Während der wiederholten Dehydrierung/Hydrierung der Uran-Probe ( $M = 4,6 \text{ g}$ ) bildete sich ein lockeres Pulver, dessen Dichte nach der dritten Hydrierung etwa  $1,4 \text{ g/cm}^3$ , nach der siebenten Hydrierung etwa  $1,3 \text{ g/cm}^3$  betrug.

Aus den Messungen ist zu ersehen, daß der Uran-Getter bei der 4. Hydrierung (Abb. 7c, H4) seine maximale Wasserstoffaufnahme-geschwindigkeit bei diesem Experiment erreicht hat; es kann angenommen werden, daß zur chemischen Aktivierung der Lagerbehälter eine dreimalige Hydrierung/Dehydrierung sicher ausreicht. Weiter kann aus den Messungen entnommen werden, daß es im Hinblick auf eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit sinnvoll ist, die Tritium-Aufnahme durch Uran bei relativ tiefen Temperaturen (bis etwa  $100^\circ\text{C}$ ) erfolgen zu lassen (vergl. auch Abb. 32).

### 3.2. Erzwungene Strömung

#### 3.2.1. Charakteristik des "Metal-Bellows"-Kompressors

Für einige Operationen im Zusammenhang mit dem Betrieb eines Tritium-Getterbehälters ist es notwendig, einen Gasstrom durch den Getterbehälter zu erzwingen, so z.B. bei der Aufnahme von Tritium aus Edelgasen, etwa aus dem beim Tritiumzerfall gebildeten  $^3\text{He}$ . Ein für diese Aufgabe gut geeigneter Kompressor ist der zum Einsatz vorgesehene Kompressor der Fa. Metal Bellows Comp., Mod. DCS-50 (P/N 40517) in Ganzmetall-Ausführung.

Nach den Angaben des Herstellers hat der Kompressor eine Volumenförderleistung von  $0,4 \text{ SCFM}$  ( $11,33 \text{ Nl/min}$ ), bezogen auf Luft von Atmosphärendruck. Für den Betrieb der Lagerbehälter ist jedoch insbesondere sein Förderverhalten im Unterdruckbereich von Interesse. Hierzu wurden Messungen, deren Resultate in Abb. 10 wiedergegeben sind, wie folgt durchgeführt (siehe Schema Abb. 10):

Der Kompressor wurde in Reihe geschaltet mit einem thermischen Massendurchflußmesser (Brooks Typ 5811), einem Drosselventil und einem  $25 \text{ dm}^3$ -Volumen in einem geschlossenen Kreis betrieben. Bei verschiedenen Absolutdrücken im System ergaben sich - je nach Stellung des Drosselventils - unterschiedliche Absolutdrücke vor und hinter dem Drosselventil; diese Meßwerte entsprechen den Druckwerten am Eingang/Ausgang des Kompressors, da die übrigen Strömungswiderstände vernachlässigt werden können. Aufgrund der Volumenverhältnisse änderte sich bei der gewählten Meßanordnung der Ansaugdruck des Kompressors praktisch nicht bei Drosselung des Gasdurchflusses. Aus dem so erhaltenen Kennlinienfeld lassen sich Gasflüsse in einem mit dem Kompressor verbundenen System, z.B. ein oder mehrere  $\text{UT}_3$ -Lagerbehälter, ermitteln, wenn man den Absolutdruck und den Differenzdruck über die angeschlossenen Komponenten mißt.

Aus den gemessenen Werten ergibt sich eine Volumen-Förderleistung von  $\dot{v} = 9,65 \text{ Nl/min}$  bei 1 bar, was gut mit der Herstellerangabe ( $11,33 \text{ Nl/min}$ ) übereinstimmt, wenn man berücksichtigt, daß diese sich auf einen Betrieb mit  $220 \text{ V } 60 \text{ Hz}$  bezieht, während unsere Messungen mit  $220 \text{ V } 50 \text{ Hz}$  durchgeführt wurden. Rechnet man die Herstellerangabe auf die dieser Frequenz entsprechende geringere Zahl der Arbeitshubhöhe in der Zeiteinheit um, so entspricht die Herstellerangabe einer Förderleistung von  $\dot{v} = 9,44 \text{ Nl/min}$ .

### 3.2.2. Durchflußcharakteristik\_Kopfventile\_Lagerbehälter (Nupro\_SS-6BG\_TW-VPL)

Mit Hilfe dieser Ventile kann der Gasdurchsatz durch den Lagerbehälter in grober Weise gesteuert werden. Um Informationen über das Strömungsverhalten der Kopfventile zu erhalten, wurden Messungen mit Wasserstoff und Helium bei Raumtemperatur durchgeführt.

Abb. 11 gibt Meßwerte für den Durchfluß dieser Gase bei

zwei verschiedenen Spindelhuben (Drehwinkeln) wieder. Die Messungen erfolgten wie in der Skizze auf der Abb. 12 dargestellt:

Der mit Hilfe eines thermischen Massendurchflußmessers gemessene Gasstrom durchfloß das zu prüfende Ventil und wurde jenseits abgepumpt; dabei änderte sich je nach seiner Drosselstellung der Druck vor dem Ventil, während der Druck hinter dem Ventil praktisch konstant annähernd Null betrug. Dabei zeigte sich, daß bis zu Differenzdrücken von etwa 400 mbar der Gasdurchfluß zunächst stark, dann schwächer mit der Druckdifferenz ansteigt; ab 400 mbar erreicht der Gasdurchfluß einen Plateaubereich, in dem er sich nur noch geringfügig mit steigendem Vordruck erhöht. Die Verhältnisse der dabei beobachteten Gasdurchflüsse entsprechen dem Verhältnis der Schallgeschwindigkeiten in diesen Gasen. Die Durchflußwerte für Tritium werden im Plateaubereich bei gleichem Spindelhub noch unter den Durchflußwerten für Helium liegen, da die Schallgeschwindigkeit in Tritium (bei  $20^{\circ}\text{C}$   $v_{\text{Schall}} = 752 \text{ m/sec}$  (16)), geringer als jene in Helium (bei  $20^{\circ}\text{C}$   $v_{\text{Schall}} = 981 \text{ m/sec}$ , (24)) ist.

Die Messungen wurden jeweils in zwei Richtungen durchgeführt:

1. in der durch einen Pfeil auf dem Ventilgehäuse angegebenen und
2. entgegen dieser Stromrichtung.

Es zeigte sich, daß dabei praktisch keine richtungsabhängigen Unterschiede im Strömungswiderstand auftraten (Abb. 11,12).

### 3.2.3. Druckabfall an den Metall-Sinterkörpern

Zur Beurteilung der Druckverhältnisse innerhalb eines Lagerbehälters beim Umwälzen von Gasen mit Hilfe eines Kompressors ist es wichtig, über Informationen zum Strömungsverhalten der eingesetzten Metallsinterkörper zu verfügen.

Für den Druckabfall an den verwendeten Metallsinterkörpern gibt der Hersteller Berechnungsunterlagen (25). Solange der Druckabfall über einen der benutzten Metallsinterkörper etwa 100 mbar nicht überschreitet, kann dieser auch für Gase mit guter Näherung nach

$$\Delta p = \frac{\dot{v} \cdot s \cdot \eta}{A \cdot \alpha}$$

berechnet werden (26). Hierbei bedeuten:

$$\Delta p = \text{Druckverlust } (p_1 - p_2) \text{ [N/m}^2\text{]}$$

$$\dot{v} = \text{Durchflußmenge pro Zeiteinheit bezogen auf Druck } p_2 \text{ [m}^3\text{/sec]}$$

$$s = \text{Filterwanddicke [m]}$$

$$\eta = \text{Dynamische Zähigkeit des durchströmenden Mediums [N \cdot sec/m}^2\text{]}$$

$$A = \text{Filterfläche [m}^2\text{]}$$

$$\alpha = \text{Durchströmbarkeitskoeffizient [m}^2\text{]}$$

Abb. 13 stellt die so berechneten den gemessenen Werten für einen Metallsinterkörper SIKA R 5 gegenüber. Um eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und gerechneten Werten zu erhalten, ist es notwendig, für die Filterkenngröße  $\alpha$  den Wert für eine Filterfeinheit von 10  $\mu\text{m}$  in die Rechnung einzusetzen ( $\alpha = 2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$ ).

Mit Hilfe der oben angegebenen Beziehung läßt sich die Druckverteilung in einem Getterbehälter berechnen. Abb. 14 zeigt die geometrische Anordnung der Filterelemente und gibt die jeweils zugehörigen Filterflächen an. Mit dieser Anordnung wurden Messungen mit Helium bei Raumtemperatur durchgeführt (siehe 4.3.1.). Tabelle 15 vergleicht gerechnete Druckprofile

Tabelle 15: Vergleich gerechneter und gemessener Druckwerte bei vorgegebenem Helium-Durchfluß (Raumtemperatur) durch einen unformierten Getterbehälter

$\dot{v}/\text{Nl/min He}$	0,81	3,25	4,23
$p_1/\text{Torr}$	239,5	567,5	678,3
(gerechnet) F1	226	544	653
F2	221	537	645
F3	217	529	637
F4	212	522	630
F5	208	516	622
F6	195	495	600
$p_2/\text{Torr}$			
(gemessen)			
$p_1-p_2/\text{Torr}$			
gerechnet	44,5	72,5	78,3
gemessen	35	60	70
Abweichung:	27	21	12
%			



(jeweils von F6 zu F1 hin errechnet) und den rechnerisch ermittelten Druck  $p_1$  mit der gemessenen Druckdifferenz über den Getterbehälter. Es zeigt sich, daß die gerechneten Druckdifferenzen höher als die gemessenen Werte liegen; erwartungsgemäß (siehe Abb. 13) sind die Abweichungen im Bereich tiefer Drücke höher als im Bereich höherer Drücke.

Messungen zum Druckverlust an Metallsinterkörpern der Fa. Krebsöge mit der (nominellen) Filterfeinheit von 1, 3, 5, 20  $\mu\text{m}$  (SIKA R1-R20) und einer Kombination R5/4xR20/R5, die - abgesehen von der von F1 zu F6 sich ändernden Filterfläche - der in dem Getterbehälter eingesetzten Anordnung entspricht, wurden ebenfalls durchgeführt. Als Meßgas diente Helium, das über einen Schwebekörper-Gasdurchflußmesser hinter dem Sintermetall-Körper frei gegen den Atmosphärendruck ausströmte (27). Die Resultate dieser Messungen sind in Abb. 15 wiedergegeben. Sie stimmen - berücksichtigt man die unterschiedlichen Filterflächen - für den Sinterkörper R5 gut mit den in Abb. 13 wiedergegebenen Messungen und der Theorie überein, wenn man eine Porenweite von 10  $\mu\text{m}$  in Rechnung stellt. Die Messungen an den übrigen Sinterkörpern stimmen gut mit der Theorie überein.

Ist im Bereich höherer Drücke der zu erwartende Druckabfall an einem Metall-Sinterkörper bei vorgegebenen Parametern (Druck, Gasart, Durchfluß, Temperatur) gut zu errechnen, so liegen für den Bereich tiefer Drücke bis in den Vakuumbereich keine Berechnungsgrundlagen vor. Abb. 16 zeigt den gemessenen steilen Anstieg des Differenzdruckes, der notwendig ist, um den Durchfluß einer konstanten Gasmenge durch einen Metallsinterkörper "SIKA 5R" zu bewirken.

Abb. 17 gibt die Resultate einer Vakuumprüfung wieder (27). Obwohl die Meßanordnung nur schlecht mit den geometrischen Gegebenheiten im Getterbehälter vergleichbar ist, ist doch deutlich zu ersehen, daß im praktischen Betrieb mehrstündige Pumpzeiten erforderlich sind, um im Innern des Getterbehälters

(zwischen den einzelnen "Etagen") Drücke im Bereich von etwa  $2 \times 10^{-2}$  mbar zu erreichen; Drücke im Bereich von  $10^{-1}$  mbar können sicher mit Pumpzeiten unter einer Stunde, Drücke unter  $10^{-3}$  mbar vermutlich im praktischen Betrieb so gut wie überhaupt nicht erreicht werden, wenn man berücksichtigt, daß sich im formierten Getterbehälter noch eine Pulverschüttung befinden wird, die (insbesondere im beladenen Zustand des Getters) einen zusätzlichen Strömungswiderstand darstellt (vergl. Abschnitt 4.3.2.) und daß wesentlich ungünstigere Geometrien der Vakuumanordnung vorliegen (Pumpquerschnitte, Ventile, Leitungslängen) als bei dem durchgeführten Vakuum-Experiment.

#### 3.2.4. Leckrate der Steckmuffe im Gaszuführungsrohr innerhalb des Getterbehälters

Aus herstellungstechnischen Gründen war es bei der gewählten Behälterkonstruktion erforderlich, das Gaszuführungsrohr im Zentrum des Behälters (Abb. 1) oberhalb der eigentlichen Getteranordnung zu teilen.

Die Dichtigkeit dieser Verbindungsstelle ist für die Funktion des Getterbehälters von großer Bedeutung, da dort ausströmendes Gas einen "by-pass"-Strom zum Gasstrom durch die Getter-Anordnung darstellt, aus dem kein Wasserstoff (Tritium) aufgenommen werden kann.

Die zunächst gewählte Konstruktion der Steck-Muffe (Durchmesser Verhältnis 12,75/12,70 mm) wurde durch eine Messung überprüft. Sie ergab, daß die Leckrate bei einer Druckdifferenz von 295 mbar (einseitig Vakuum) bei dieser Paarung  $4,5 \text{ Ncm}^3 \text{ He/min}$  betrug. Auch unter der (pessimistischen) Annahme, daß dieser Leck-Gasfluß weitgehend druckunabhängig ist (entsprechend dem Plateaubereich Kap. 3.2.2., Kopfventile) würde er unter den Betriebsbedingungen des Lagerbehälters lediglich einem by-pass-Fluß in der Größenordnung von Promille des durch den Getterbereich geführten Gasstromes entsprechen. Dennoch wurde die Konstruktion in diesem Punkt weiter so

verbessert (28), daß die gegenwärtig in den Getterbehältern eingebaute Steck-Muffe ein maximales Spiel im Mikrometer-Bereich und damit eine zumindest um eine Größenordnung kleinere Leckrate aufweist. Für den praktischen Betrieb des Getterbehälters kann dieses (interne) Leck also völlig vernachlässigt werden: Die Rohrverbindung ist praktisch dicht.

#### 4. MESSUNGEN AM PROTOTYP-LAGERBEHÄLTER

##### 4.1. Der Meßaufbau

Der Prototyp-Lagerbehälter wurde hergestellt, um daran Messungen zum Studium der Eigenschaften des geplanten Lagerbehälters durchführen zu können. Er entspricht in seinem inneren Aufbau (eigentlicher Getterbehälter) genau den für die Benutzung innerhalb der Tritium-Lagerbox hergestellten Behältern. Konstruktive Abweichungen zu diesen finden sich insbesondere im Bereich des äußeren Kühlmantels (vereinfachte Konstruktion unter Beibehaltung der Hauptabmessungen) und der Ventile (Vakuumventile NW 10). Zusätzlich wurde der Prototyp-Behälter mit Thermoelementen bestückt (Messtellen im Zentrum des Behälters (im zentralen Gaszuführungsrohr), am Kopfteil und Boden sowie an zwei Positionen im Innern der Wand des Getterbehälters, vergl. auch Abb. 1 und Abschnitt 4.2.4.). Für die schnelle Realisierung des Behälters wurde auf vorhandene Edelstähle (ohne Prüfzeugnisse) zurückgegriffen. Als Thermoelemente dienten Ni/Cr-Ni-Mantelthermoelemente mit 0,5 und 1 mm Außendurchmesser. Abb. 18 zeigt den demontierten Prototyp-Behälter.

Für die durchzuführenden Messungen am Prototyp-Behälter wurde eine Meß-Apparatur entworfen und gebaut, die - neben zusätzlichen Messwertgebern - die für eine Simulation der Betriebsbedingungen im Primärsystem der Tritium-Lagerbox notwendigen Komponenten enthält, beispielsweise Kompressor, Expansionsvolumen (V2), Quadrupol, Vakuumversorgung u.a.. Abb. 19 zeigt eine Prinzip-Darstellung der Apparatur, aus der die Druck- und Durchfluß-Meßmöglichkeiten ersichtlich sind. Gasführende Rohrleitungen wurden aus Cu-Rohr (DN 4 mm) aufge-

baut; die in diesen Leitungen eingesetzten Ventile (Hoke) wurden mit Hilfe von Gyrolock-Rohrverschraubungen mit diesen verbunden. Die Zuleitungen zum Behälter bildeten Edelstahl-Wellschläuche NW 10. Vakuumleitungen und zugehörige Ventile wurden in Nennweiten von 10 bis 40 mm eingesetzt.

#### 4.2. Thermisches Verhalten

Kenntnisse über das thermische Verhalten des Getterbehälters sind für den praktischen Betrieb des Tritiumlagers wichtig. Eine zu große thermische Trägheit des Systems erschwert den Betrieb des Lagers erheblich und bewirkt zugleich eine längere Exposition und damit erhöhte Wasserstoffaufnahme der Behälterwand. Da aus Sicherheitsgründen (Materialzulassung, aber auch mögliche Reaktion von Uran mit den Legierungsbestandteilen des Behälterwerkstoffes (29)) eine maximale Temperatur von  $550^{\circ}\text{C}$  an keiner Stelle überschritten werden darf, ist die Maximaltemperatur der Heizmanschette ebenfalls auf  $550^{\circ}\text{C}$  begrenzt. Da der Wärmefluß in den Getterbehälter und damit die benötigte Aufheizzeit sowie die erreichbare Maximaltemperatur des Getterbehälters von diesem Wärmeübergangswiderstand abhängen, muß dieser minimalisiert werden. Deshalb wurden hierzu eingehende Messungen durchgeführt.

##### 4.2.1. Aufheizverhalten mit Rohr-Heizkörper

Zunächst wurde das thermische Verhalten einer Anordnung überprüft, in der die notwendige Wärmeleistung von einem leicht wechselbaren, kostengünstig herzustellenden Rohrheizkörper erzeugt wurde. Abb. 20 zeigt die so erhaltenen Resultate (Kurven 1,2,3 mit Helium im Behälter-Zwischenraum, 4,5,6 dieser evakuiert). Diese Resultate zeigten, daß der so erzielbare Wärmeübergang Heizkörper/Getterbehälter für den praktischen Betrieb (Vakuum im Zwischenraum) selbst dann nicht ausreicht, wenn von dem aus Sicherheitsgründen zunächst vorgesehenen Prinzip der Grenztemperaturheizung abgegangen

wird. Weiter ist ersichtlich, daß - unabhängig von der Zeitdauer des Erhitzens - der Behälter Temperaturwerte im Bereich über  $420^{\circ}\text{C}$  nicht erreichen könnte, sofern man die Temperatur des Heizkörpers auf  $550^{\circ}\text{C}$  begrenzt.

Bessere Resultate lassen sich erzielen, wenn der Behälterzwischenraum nicht evakuiert, sondern mit etwa 200 mbar He gefüllt wird. Diese Betriebs-Variante erfordert jedoch erheblich höhere Heizleistungen und könnte zu lokalen Überhitzungen an Lagerbehälter-Bauteilen führen.

#### 4.2.2. Aufheizverhalten mit Aufspann-Heizkörper

Aufgrund der Resultate der in Abschnitt 4.2.1. beschriebenen Messung wurde der Heizkörper für den Getterbehälter so geändert, daß sein thermischer Kontakt zum Getterbehälter verbessert ohne daß seine Montage (das Auswechseln) gegenüber dem einfacher gestalteten Rohrheizkörper nennenswert erschwert wurde. Abb. 21 zeigt Fotos des Aufspannheizkörpers, der gegenwärtig zur Beheizung der U/UT<sub>3</sub>-Behälter eingebaut ist.

Abb. 22 gibt den typischen zeitlichen Verlauf der Temperaturen des Getterbehälters während der Aufheizphase (Kurven 1 und 2) wieder.

Es zeigt sich, daß mit Hilfe dieser Anordnung für einen vollen Entlade-Vorgang eines Lagerbehälters etwa 2,5 Stunden benötigt werden. Innerhalb dieser Zeit lassen sich im Innern des Behälters Temperaturen nahe der Temperatur der Heizmanschette erreichen. Die wiedergegebenen Daten wurden im Normalbetrieb, d.h. Vakuum im Behälterzwischenraum, ermittelt. Sie wurden häufig reproduziert und sind als typisch für den Betrieb der Anordnung zu betrachten.

Messungen ergaben, daß höhere Temperaturen, die man für die Aufheizphase für die Heizmanschette in Betracht ziehen könnte, den Aufheizzyklus nicht wesentlich beschleunigen; selbst bei

einer Maximaltemperatur von  $750^{\circ}$  benötigt der Getterbehälter bis zum Erreichen einer Temperatur von  $540^{\circ}\text{C}$  (innen) eine Zeit von ca. 2 Stunden.

#### 4.2.3. Aufheizverhalten mit Helium im Behälterzwischenraum

Üblicherweise sollte der Lagerbehälter mit evakuiertem Behälterzwischenraum beheizt werden. In Sonderfällen könnte es erforderlich sein, mit einem gasgefüllten Behälterzwischenraum zu arbeiten. Für diesen Fall wurden die Heizleistungen bestimmt, die zum Erreichen einer vorgegebenen Temperatur des Getterbehälters, hier gemessen an dem Rohrheizkörper, erforderlich sind. Die Resultate dieser Messung sind in Abb. 23 wiedergegeben. Aus ihnen wurde extrapoliert, daß zum Erreichen einer Temperatur von  $550^{\circ}\text{C}$  eine Heizleistung von ca. 1 kW erforderlich sein würde. In diesem Fall beträgt bei einem Heizleiter-Widerstand von 5,7 Ohm die Strombelastung  $I_{\text{max}} = 12 \text{ A}$  für die Stromdurchführung, die in den Behälterzwischenraum führt. Diese Strombelastung wäre prinzipiell möglich, obwohl diese Durchführung (spezifikationsmäßig) nur mit einem maximalen Strom von 7,5 A/Stift belastet werden darf, da jeweils drei Stifte parallel geschaltet sind. Da die für den Betrieb der Lagerbehälter in der Lagerbox installierten Stromversorgungen mit maximal etwa 400 Watt belastet werden können, wäre im Falle der Heizung eines Lagerbehälters mit Helium im Behälterzwischenraum eine Temperatur von über  $300^{\circ}\text{C}$  zu erreichen. (Abb. 23). Dadurch könnte, selbst in dem Falle, daß das Evakuieren des Behälterzwischenraums oder eine Temperaturmessung nicht möglich ist, Tritium aus einem Lagerbehälter entfernt werden.

#### 4.2.4. Auftretende Temperaturen/Temperaturdifferenzen

Während zahlreicher Hydrier- und Dehydriervorgänge am Getter wurden an verschiedenen Meßpunkten die Temperaturen verfolgt (s. Abb. 1):

- T1 Mitte der Heizmanschette außen
- T2 Temperatur Getterbehälter oben (Mitte)
- T3 Temperatur Getterbehälter unten (Mitte)
- T4 Wand in Höhe der Mitte des Gaszuführungsrohres innen
- T5,T6 Thermoelemente in Schlitzten der Wand des Getterbehälters (0,5 mm breit, 1,5 mm tief, ca. 70 mm lang) axial unterhalb der Heizmanschette angeordnet, mit Hilfe eines eingepreßten VA-Drahtes gegen die Heizmanschette abgeschirmt und um  $180^\circ$  auf den Umfang des Getterbehälters gegeneinander versetzt.
- T7 Thermoelement an der Steckverbindung Stromzuführung/Heizleiter im Behälterzwischenraum (0,5 mm  $\emptyset$ ).

Abb. 24 gibt den typischen zeitlichen Temperaturverlauf an den genannten Meßpunkten während eines Dehydrier-Experimentes wieder. Nach dem Beginn des Heizvorganges erwärmt sich zunächst praktisch nur die Heizmanschette (T1), bis sie nach ca. 20 min ihre maximale Betriebstemperatur erreicht hat. Zu diesem Zeitpunkt weist der Mantel des Getterbehälters erst Temperaturen um  $120^\circ\text{C}$  auf (T5,T6), während das Zentrum des Behälters (T4), wie auch oberer (T2) und unterer (T3) Behälterboden eine Temperatur von etwa  $85^\circ\text{C}$  aufweisen. Während dieser Periode wird die Heizmanschette mit einer Leistung von etwa 400 Watt ( $U = 50\text{ V}$ ) geheizt. Nach diesem Zeitraum reduziert sich die mittlere Heizleistung, die die Heizmanschette ohne weitere Temperaturerhöhung aufnehmen kann, auf etwa 150 Watt. Zugleich steigt die Temperatur an allen Meßstellen stetig an; das Zentrum des Behälters bleibt relativ am kältesten, während die Behälterwand eine um etwa  $30^\circ\text{C}$  höhere Temperatur aufweist. Nach ungefähr einer Stunde sind Temperaturen erreicht, bei denen der Zersetzungsdruck des Uranhydrids 10 mbar erreicht. Nun beginnt ein rascher Temperatúrausgleich zwischen den einzelnen Meßpunkten; nach ca. 1,5 Stunden liegen (mit Ausnahme des Meßpunktes T2) die maximalen Temperaturdifferenzen im Bereich unter  $10^\circ\text{C}$ . Nach etwa zwei Stunden wird das Maximum



der Zersetzungsrates des Hydrids erreicht (s. Abb. 22, Maximum der Wasserstoffabgabe); durch den Wärmebedarf für die endotherme Zersetzungsreaktion wird der Temperaturanstieg im Zentrum des Behälters deutlich gebremst; nach vollständiger Zersetzung des Hydrids (nach etwa 2,3 h erreicht) egalisiert sich wiederum die Temperatur zwischen dem Zentrum und der Wand des Getterbehälters. Damit kann man dann annehmen, daß sich die gesamte Menge des Uranpulvers praktisch auf gleicher Temperatur befindet.

Mit steigender Temperatur gewinnt die Wärmeabstrahlung zunehmend an Gewicht gegenüber der Wärmeleitung. Deutlich ist zu sehen, daß die Temperaturdifferenz zwischen den Meßstellen T3 (Boden) und T4 (Zentrum des Getterbehälters) bei höheren Temperaturen zunimmt. Der noch größere Temperaturunterschied des oberen Behälterbodens zum Zentrum des Behälters ist durch zusätzlichen Wärmeabfluß, bedingt durch die thermische Leitfähigkeit der Anschlußrohre, zu erklären.

Die Meßstelle T7 befindet sich am elektrischen Anschluß des Heizleiters, nicht im thermischen Kontakt mit dem Getterbehälter oder sonstigen (z.B. gekühlten) Bauteilen. Sie überwacht die - aus Gründen der leichten Auswechselbarkeit der Heizmanschette gewählte - Steckverbindung, über die die Zufuhr des Heizstromes erfolgt. Während des hier wiedergegebenen Experimentes stieg diese Temperatur nicht über  $180^{\circ}\text{C}$ , bei anderen Experimenten erreichte sie bis zu  $210^{\circ}\text{C}$ . Vorexperimente hatten ergeben, daß die eingesetzte Steckverbindung bei  $250^{\circ}\text{C}$  auch nach 280 Betriebsstunden noch keine Ermüdungserscheinungen aufwies (30). Zwischen den Meßstellen T5 und T6 (Mantel des Getterbehälters) traten während der Experimente nur geringfügige Temperaturdifferenzen maximal im Bereich einiger Grade auf.

Der Druck im Behälter-Zwischenraum lag während des wiedergegebenen Experimentes im Bereich zwischen etwa 3 und  $7 \cdot 10^{-3}$  mbar (Ionisationsmanometeranzeige ohne Gasart-Korrektur).

#### 4.2.5. Abkühlverhalten

Abbildung 25 zeigt typische Abkühlzeiten für einzelne Meßpunkte am Getterbehälter bei verschiedenen Betriebsbedingungen. Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß sich durch eine Helium-Füllung des Behälterzwischenraumes (ca. 200 mbar) die Abkühlzeit des Getters etwa auf 1/10 des Wertes, den man zum Erreichen vergleichbarer Temperaturen bei evakuiertem Zwischenraum benötigen würde, senken läßt. Die bei dem wiedergegebenen Experiment im Innern des Behälters gemessenen Temperaturen und Temperaturdifferenzen T4/T1 gibt die Tabelle 16 wieder:

Tabelle 16: Zeitliche Änderung der Temperaturmeßwerte an den Meßpunkten T1 und T4 beim Abkühlen des Lagerbehälters mit Helium im Behälterzwischenraum

Abkühlzeit t/min	Heizmanschette		Zentrum		Differenz
	T1	T/°C	T4	T/°C	$\Delta T$ / °C
10		268	304		36
20		205	237		32
30		163	190		27
40		128	152		24
50		104	123		19
60		84	99		15
70		70	82		12
80		58	67		9

Diese Temperaturmeßwerte sind sicher auch typisch für den im Tritium-Lager eingesetzten Lagerbehälter, da dort die gleichen Geometrien vorhanden sind.

#### 4.2.6. Wärmeinhalt und Verhalten bei Ausfall der Kühlung

Aus Gründen der Betriebssicherheit des Tritiumlagers ist es wichtig, daß auch in einem Störfall, der den Ausfall des Kühlwassers bei maximal geheiztem Getterbehälter zur Folge hat,

keine Schäden an diesem Getterbehälter (Dichtungen) auftreten. Dies kann dann erreicht werden, wenn die im Kühlwasser-Spalt eingeschlossene Wassermenge nicht oder nur teilweise ablaufen kann und die verbleibende Wassermenge ausreicht, die gespeicherte Wärmemenge aufzunehmen.

Eine Abschätzung der gespeicherten Wärmemenge ( $T = 550^{\circ}\text{C}$ ,  $M = 6$  kg Getterbehälter und Heizmanschette,  $150$  g Uran) ergibt für die Abkühlung des auf  $550^{\circ}\text{C}$  geheizten Getterbehälter bis auf  $100^{\circ}\text{C}$  eine aufzunehmende Wärmemenge von

$$Q = \Delta T \cdot (M_{(ss)} \cdot c_{p(ss)} + M_{(u)} \cdot c_{p(v)})$$

$$Q = 450 \text{ Grad} (6000\text{g} \cdot 0,5 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{grad}} + 150\text{g} \cdot 0,15 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{grad}})$$

$$Q = 1360 \text{ kJ}$$

Sollte diese Wärmemenge allein durch Verdampfung von Wasser bei  $100^{\circ}\text{C}$  abgeführt werden, so sind dafür, da die Verdampfungswärme von Wasser bei  $100^{\circ}$   $40,66 \text{ kJ/Mol}$  beträgt (12),  $602$  g Wasser im Kühlspalt notwendig. Berücksichtigt man zusätzlich die für das Aufheizen des Wassers im Kühlspalt benötigte Wärmemenge ( $75 \text{ J/mol} \cdot \text{grad}$ ) sowie die Wärmemenge, die für das Aufheizen des BehälterAußenmantels auf  $T = 100^{\circ}\text{C}$  erforderlich ist, so zeigt sich, daß das aus der Behälterzeichnung abschätzbare Kühlwasservolumen von  $V = 670 \text{ cm}^3$  sicher ausreicht, die Temperatur des Lagerbehälters auf  $100^{\circ}\text{C}$  zu begrenzen. Damit dürfte der Tritium-Lagerbehälter auch im Falle des nicht mehr erzwungenen Kühlwasser-Durchflusses über eine ausreichende Wärmeabfuhr im o.g. Störfall verfügen.

Am Prototyp-Tritium-Lagerbehälter wurden hierzu Messungen durchgeführt. Abb. 26 gibt die Resultate wieder. Die Resultate dürften den am Originalbehälter zu erwartenden gut entsprechen, da das Wasser-Volumen im Kühlspalt des Modells etwa dem des Originalbehälters entspricht. Dies gilt ebenfalls für den oberen Abschlußflansch. Zur Durchführung des Experiments wurde der Behälter zunächst auf  $520^{\circ}\text{C}$  (Zentrum, T4) geheizt,

anschließend seine Abkühlung bei evakuiertem Behälter-zwischenraum beobachtet. Hierbei zeigte sich, daß die Abkühlung langsam verläuft und daß sich der Kühlmantel entsprechend langsam erwärmt. Kritischer ist das Abkühlverhalten, wenn Helium in den Behälter-Zwischenraum einfließt (normaler Abkühl-Modus). Erwartungsgemäß steigt dabei die Temperatur des Kühlmantels schnell an, erreicht dann für längere Zeit ihren Maximalwert und beginnt infolge äußerer Wärmeableitung nach weniger als einer Stunde abzusinken, obwohl das Innere des Getterbehälters dann noch eine Temperatur von ca. 200°C aufweist. Die Temperatur des oberen Abschlußflansches überschritt während des Experiments nur knapp die 50°C-Marke. Obwohl der obere Abschlußflansch mit einem Perbunan-O-Ring abgedichtet war, traten keinerlei Betriebsstörungen beim Prototyp-Behälter auf, die sich auf dieses Notkühlexperiment hätten zurückführen lassen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß auch bei unterbrochenem Kühlwasser-Durchfluß und auf dem höchstzulässigen Temperaturniveau befindlichen Getterbehälter beim Betrieb des Tritiumlagers in diesem Störfall keine besonderen Probleme zu erwarten sind. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß die elektrische Beheizung in diesem Fall zuverlässig unterbrochen ist.

#### 4.3. Strömungsverhalten

##### 4.3.1. Unformierter Behälter

Mit dem fertiggestellten und unformierten Lagerbehälter wurden Messungen zum Strömungsverhalten durchgeführt, um zunächst den Ausgangszustand zu dokumentieren und um spätere Einflüsse des feinkörnigen Gettermaterials erfassen zu können. Während dieser Messungen wurde der Gasdurchfluß durch den Behälter mit Hilfe des Kompressors (s. Abschnitt 3.2.1.), der beim Betrieb des Tritiumlagers dort eingesetzt sein wird, bewirkt. Bei der Beurteilung der gemessenen Gasdurchflüsse ist dessen Charakteristik zu beachten.

Abb. 27 zeigt den gemessenen Helium-Durchfluß bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck an der Saugseite des Kompressors. Aus der Abbildung ist zu entnehmen, daß der Durchfluß z.B. bei 500 mbar bei einer Temperaturerhöhung von 25 auf 546°C um 36 % absinkt, während die Helium-Viskosität in diesem Temperaturbereich um 95 % zunimmt. Berücksichtigt man den durch das Kompressorverhalten bewirkten Druckanstieg über den Getterbehälter bei Abnahme des Gasdurchflusses (s. Abb. 10, Kompressor-Kennlinien), so zeigt sich das in Abb. 28 wiedergegebene Durchflußverhalten (bei  $p_1 = 500$  mbar): Der Volumenstrom pro Differenz-Druckeinheit durch den Getterbehälter nimmt in dem untersuchten Temperaturbereich um 74 % ab. Die Durchflußverminderung wird also im wesentlichen von der Zunahme der Helium-Viskosität bewirkt und in geringem Maße von der Temperaturabhängigkeit des Durchströmbarkeitskoeffizienten  $\alpha$  (s. Abschnitt 3.2.3.) kompensiert. Abb. 27 zeigt den Einfluß der Temperatur auf den Strömungswiderstand der Sintermetallkörper. Wie in Abschnitt 3.2.3. gezeigt, läßt sich der Druckabfall über einen Metallsinterkörper nach

$$\Delta p = \frac{\dot{V} \cdot s}{A \cdot \alpha} \cdot \eta$$

errechnen. Damit sollte der Quotient  $\dot{V}/\Delta p$  proportional  $1/\eta$  sein. Abb. 29 zeigt die gemessenen Werte, aufgetragen über der reziproken Viskosität von Helium bei verschiedenen Temperaturen. Es ist ersichtlich, daß die  $\dot{V}/\Delta p$ -Werte überproportional steigen, was durch die Temperaturabhängigkeit des Durchströmbarkeitskoeffizienten (Porengröße) erklärt werden kann.

#### 4.3.2. Abhängigkeit vom Beladungszustand und Zyklenzahl

Wie vorher beschrieben (Abschnitt 2.2. und 3.1.2.), ändert das ursprünglich kompakte Uran infolge wiederholter Hydrierung und Dehydrierung seine Gestalt erheblich. Sein

Zerfall zu einem sehr feinen Pulver läßt Rückwirkungen auf den Strömungswiderstand des Getterbehälters erwarten. Auch ist eine bleibende Erhöhung des Strömungswiderstandes nicht auszuschließen, wenn Anteile der pulverförmigen Füllung des Getterbehälters in die Poren der Metallsinterkörper eindringen und dort verbleiben. Während der Experimente mit dem Prototyp-Behälter wurden dazu nach jeder Hydrierung/Dehydrierung Messungen des Strömungswiderstandes des Lagerbehälters vorgenommen. Abb. 30 faßt in schematischer Form deren Ergebnisse zusammen.

Um die Meßdaten zu normieren, wurden die gemessenen Gasdurchflußraten durch den Differenzdruck, gemessen an den Anschlüssen des Getterbehälters, dividiert. Der Behälter zeigt nun folgendes Verhalten: Bewirkt der Kompressor bei vorgegebenem Systemdruck ( $p_2$ ) eine im oberen schraffierten Bereich liegende normierte Gasflußrate (= Ausgangszustand), so ändert sich dieser Wert nach der ersten vollständigen Hydrierung des Urans (Hydrierung 1 = H1) praktisch noch nicht. Nach der ersten Dehydrierung (D1) ändert sich naturgemäß dieser Wert ebenfalls nicht. Die zweite Hydrierung bewirkt eine deutliche Zunahme des Strömungswiderstandes (Linie H2), der sich nach der zweiten Dehydrierung wieder zurückbildet (D2). Die dritte Hydrierung (H3) läßt eine weitere starke Zunahme des Strömungswiderstandes erkennen, die sich ebenfalls wieder zurückbildet (D3). Spätere Hydrierungen (H4 bis H12) ergeben dann jeweils Gasdurchflußraten, die im unteren schraffierten Bereich liegen; nach der Dehydrierung läßt sich der "Ausgangszustand" wieder herstellen. Diese Resultate sind in guter Übereinstimmung mit den in Abschnitt 3.1.2. wiedergegebenen Meßergebnissen (s.a. Abb. 7A-F): Mit der vierten vollständigen Hydrierung hat die Uranfüllung ihre maximale Saugleistung und vermutlich auch Feinkörnigkeit erreicht; durch Sinterprozesse bei der Dehydrierung tritt möglicherweise wieder eine Kornvergrößerung ein, die den Strömungswiderstand wie auch die Reaktionsgeschwindigkeit mit Wasserstoff nicht weiter zunehmen läßt. Ein bleibendes Eindringen von Staub-Partikeln in die Me-

tall-Sinterkörper wurde bei den gewählten Versuchsbedingungen nicht beobachtet (es hätte bleibende Erhöhungen des Strömungswiderstandes zur Folge gehabt). Allerdings wurde bei der Durchführung der Messungen sehr sorgfältig auf folgendes geachtet:

1. Für die linearen Gasdurchflußgeschwindigkeiten wurden Werte von etwa 5 bis 6 cm/sec nicht überschritten.
2. Der Behälter wurde nur mit einem von unten aufsteigenden Gasstrom betrieben (Empfehlung Mound-Laboratory (4))

Die erstgenannte Bedingung läßt sich beim Betrieb des Systems Lagerflasche/Kompressor/Inertgas leicht einhalten (Abb. 10, Kompressorkennlinie, Abb. 14, durchflossene Sintermetallkörperfläche), erfordert jedoch bei Hydrierungen eine Reduzierung der Gaszufuhr durch vorgeschaltete Ventile.

Messungen ergaben, daß an dem hier eingesetzten Metall-Sinterkörper "SIKA R5" mit einer Fläche von  $A=28,3 \text{ cm}^2$  bei einem Wasserstoff-Durchfluß (bei Raumtemperatur) von  $1300 \text{ Ncm}^3/\text{sec}$  eine Druckdifferenz von etwa 30 mbar (Druck von dem Sinterkörper 45, dahinter 15 mbar) auftrat; dies entspricht einer linearen Flußgeschwindigkeit in der Größenordnung von etwa 1000 cm/sec.

Nach Wicke und Otto (5) läßt sich unter der Annahme einer aktiven Uran-Oberfläche von  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  für tiefe Temperaturen (Raumtemperatur) eine Gettergeschwindigkeit unserer Anordnung von  $750 \text{ Ncm}^3/\text{sec}$  errechnen; aus den in Abschnitt 3.1.2. wiedergegebenen Messungen folgt (im Bereich höherer Wasserstoff-Drücke) eine Gettergeschwindigkeit von etwa  $700 \text{ Ncm}^3/\text{sec}$ . Hieraus ist zu ersehen, daß im Falle des schnellen Wasserstoff-(Tritium-) Zutritts zum Getterbehälter leicht (im Bereich tiefer Drucke) lineare Gasflußgeschwindigkeiten auftreten können, die im Bereich von 100 cm/sec liegen können. Insbesondere ist dieser Betriebszustand zu erwarten, wenn der (evakuierte) Getterbehälter über pneumatisch betätigte Ventile mit einem

Gasreservoir in Verbindung gebracht wird. So hohe effektive Volumenströmungen und eventuell noch überlagerte Druckstöße führen vermutlich dazu, daß das bei der Reaktion gebildete feine pulverförmige Produkt verblasen wird; es ist sicher ratsam, für den Betrieb des Lagerbehälters lineare Gasflußgeschwindigkeiten größenordnungsmäßig im Bereich einiger Zentimeter/Sekunde zu wählen (31), um eine Verstopfung der Sinterkörper zu vermeiden. Der Gasfluß in den Getterbehälter hinein kann hierzu mit Hilfe seiner Anschlußventile (s. Abb. 11 und 12) gesteuert werden.

#### 4.3.3. Uran-Verschleppung aus dem Lagerbehälter

Ein Transport von Uran- oder Uranhydrid-(tritid-)Staubteilchen aus dem Getterbehälter heraus kann prinzipiell stets erfolgen, da feine Staubpartikel in einem Gasstrom transportiert werden können.

Aus mehreren Gründen ist es notwendig, dies beim Betrieb des Lagerbehälters zu vermeiden:

- Uran- oder Urantritid-Staub binden eine hohe Tritiumaktivität (1 Mikrogramm etwa  $10^7$  Bq, 400  $\mu$ Ci) und stellen damit eine hohe potentielle Kontaminationsgefahr dar (z.B. bei einem Ausbau von Anlage-Teilen)
- Durch derartigen Staub können Schäden an Bauteilen wie Ganzmetall-Ventilen (Sitz) verursacht werden, die nur schwer erkannt und behoben werden können.

In erster Linie sollte die Uran-Verschleppung durch die Wahl geeigneter Betriebsbedingungen an der Quelle dadurch vermieden werden, daß durch begrenzte Gasströme und die Vermeidung von Druckstößen eine Aufwirbelung der Füllung des Getterbehälters vermieden wird. Eine passive Sicherheit bieten die das Gettermaterial einschließenden Metallsinterkörper einmal durch die Gleichverteilung des Gasflusses über den verfügbaren Querschnitt sowie durch die Filterwirkung der



strömungsmäßig hinter dem Gettermaterial angeordneten Sintermetallfilter. Jedoch wird bei einer rauen Behandlung des Getterbehälters diese Filterwirkung auf die Dauer vermutlich nicht ausreichen, um Schäden der Gesamtanlage zu vermeiden.

Um Aussagen über die Uran-Verschleppung aus dem Prototyp-Behälter machen zu können, wurden mehrere Uran-Bestimmungen durchgeführt. Nachdem etwa  $11 \text{ Nm}^3$  He bei Durchflußraten von etwa  $17 - 50 \text{ Ncm}^3 \text{ He/sec}$  (lineare Gasdurchflußrate etwa  $5 \text{ cm/sec}$ ) den Behälter durchflossen hatten, wurde auf etwa  $10 \text{ cm}^2$  der inneren Oberfläche des strömungsmäßig hinter dem Behälter liegenden Ventils eine Wischprobe durchgeführt und der Urangehalt des Wattebausches mit  $4,5 \pm 1 \text{ } \mu\text{g}$  Uran bestimmt. Nach weiteren Experimenten mit dem Lagerbehälter mit vergleichbaren Strömungsbedingungen wurde später erneut eine Wischprobe an gleicher Stelle genommen und insbesondere das Innere eines Edelstahl-Wellenschlauches (NW 10), der strömungsmäßig hinter dem vorgenannten Ventil angeordnet war und in dem sich ausgetretener Uranstaub hätte bevorzugt ablagern müssen, mit warmer 8N Salpetersäure gespült und diese Lösung ebenfalls auf ihren Urangehalt hin analysiert. Jede dieser beiden Proben wie auch eine Blindprobe ergaben Urangehalte unter 3 Mikrogramm (Nachweisgrenze der verwendeten Analysenmethode). Es kann also angenommen werden, daß der Lagerbehälter unter den oben genannten Betriebsbedingungen auch nach langen Betriebszeiten und (akkumuliert) großen Gasdurchflüssen keinen so nachweisbaren Uran- oder Uranhydridstaub an das angeschlossene Rohrleitungssystem abgibt.

#### 4.4. Hydrierung/Dehydrierung

##### 4.4.1. Erstmalige Hydrierung

Wie aus den in Abschnitt 3.1.2. wiedergegebenen Vorexperimenten zu entnehmen ist, hängt die Wasserstoffabsorption des Getters des Tritium-Lagerbehälters (außer von der Temperatur) insbesondere von seiner Vorbehandlung ab. Es wurde eine Reihe von Messungen durchgeführt, um dieses Verhalten des Lagerbehälters zu studieren.

Abb. 31 zeigt eine Röntgenaufnahme des noch chemisch unaktivierten Getterbehälters. Deutlich sind die zwischen den einzelnen Etagen aus Sintermetall-Filtern eingeschlossenen Uran-Blöckchen sichtbar. Sie sind infolge der Drehbewegungen beim Verschweißen des Behälters teilweise zwischen den Etagen verklemmt. Die Uran-Blöckchen wurden wie in Abschnitt 3.1.1. beschrieben vorbereitet, die Bauteile und Abmessungen des Prototyp-Behälters stimmen mit den für das Tritium-Lager hergestellten Lagerbehältern überein, so daß das Verhalten des Prototyp-Behälters als typisch auch für das Verhalten dieser angesehen werden kann.

Nach Wicke und Otto (5) läßt sich die Geschwindigkeit der Hydridbildung unterhalb 100°C durch

$$d_{\text{nH}_2}/dt = a \cdot b \cdot \sqrt{p} / (b + a \cdot \sqrt{p}) \text{ Ncm}^3 / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$$

beschreiben (p in Torr). Die Temperaturabhängigkeit der Konstanten a und b wird mit

$$a(T) = 6,3 \cdot \exp(-6000/RT)$$

$$b(T) = 3,0 \cdot 10^4 \exp(-9700/RT)$$

angegeben. Mit Hilfe dieser Daten lassen sich Erwartungswerte für die maximal zu erwartenden Reaktionsgeschwindigkeiten des besprochenen Lagerbehälters mit Wasserstoff bei verschiedenen Drücken und Temperaturen errechnen (siehe Abb. 32). (Die entsprechenden Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit Uran/Deuterium liegen jeweils etwa 25 % tiefer).

Bei der erstmaligen Hydrierung des Prototyp-Behälters wurde beobachtet, daß die kompakten, gereinigten (und während einiger Vorexperimente mehrfach im Vakuum ausgeheizten) Uran-Blöckchen bei Raumtemperatur  $124 \text{ Ncm}^3/\text{min}$  Wasserstoff aufnahmen. Dies entspricht etwa 25 % des entsprechenden Erwartungswertes (siehe Abb. 32).

Abb. 33 zeigt die Meßwerte während der ersten Hydrierung des Getterbehälters. Sie gibt den Temperaturverlauf, die ungefähre Heizleistung und den Druckverlauf in dem angeschlossenen Rezipienten ( $V=26,75 \text{ dm}^3$ ) wieder. Es zeigte sich, daß nach etwa drei Stunden unter den angegebenen Bedingungen die erste Hydrierung weitgehend abgeschlossen war, nach etwa vier Stunden Reaktionszeit war keine weitere Druckänderung mehr beobachtbar. Aus dem gemessenen Druckabfall, dem Volumen des angeschlossenen Rezipienten und der Raumtemperatur errechnet sich eine Wasserstoff-Aufnahme im Prototyp-Behälter von  $23,0 \text{ l}$  ( $22^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ bar}$ ); der stöchiometrisch errechnete Wert beträgt  $22,99 \text{ l}$  ( $22^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ bar}$ ). Auch unter Berücksichtigung der Ungenauigkeiten der Messung (Druck) läßt sich sagen, daß so eine vollständige Hydrierung erreicht worden ist (Grenz-Zusammensetzung etwa  $\text{UH}_{2,99}$ , vergl. auch Abb. 3).

#### 4.4.2. Hydrierung/Dehydrierung mit konditioniertem Behälter

Während das Verhalten des Lagerbehälters bei den ersten Hydriervorgängen durchaus unterschiedlich ist, verlaufen praktisch alle Dehydrierungen unproblematisch und in gleicher Weise (s. Abb. 22); die Wasserstoff-Freisetzung wird durch die thermische Trägheit des Getterbehälters gesteuert. Unter den vorgegebenen Betriebsbedingungen (Maximaltemperatur der Heizmanschette  $550^\circ\text{C}$ ) sind die Wasserstoff-Freisetzungsraten in einer solchen Größenordnung, daß auch bei maximaler Aufheizgeschwindigkeit im Inneren des Getterbehälters Werte von  $1 \text{ cm/sec}$  für die lineare Strömungsgeschwindigkeit kaum überschritten werden können, sofern in dem angeschlossenen

System plötzliche Druckabfälle (beispielsweise durch das Öffnen von pneumatisch gesteuerten Ventilen und Expansion des freigesetzten Gases in auf tieferem Druckniveau befindliche Volumina) vermieden werden.

Anders ist die Situation während der Hydriervorgänge. Konnte bei der ersten Hydrierung des Getterbehälters noch der Wasserstoff-Zutritt ungedrosselt erfolgen, so war bereits nach der ersten Dehydrierung des Gettermaterials seine aktive Oberfläche so weit vergrößert, daß zur Vermeidung unzulässig hoher Gasdurchflußraten die Wasserstoff-Zufuhr hier (wie auch bei allen späteren Hydrierexperimenten) gedrosselt werden mußte. Auch bei tiefen Temperaturen (z.B. 20°C) ist die Gettergeschwindigkeit des fein verteilten Urans für Wasserstoff praktisch druckunabhängig so hoch, daß sehr hohe lineare Gas-Flußgeschwindigkeiten im Getterbett erreicht werden können (vergl. Abb. 32).

Für die chemische Aktivierung der Lagerbehälter in der Tritium-Lagerbox bietet sich somit das Verfahren an, den hierzu benötigten Wasserstoff nicht aus einem Rezipienten zu entnehmen, sondern von Behälter zu Behälter umzuladen: Ein Behälter mit hydriertem Getter wird mit dem zu aktivierenden Behälter (bei voll geöffneten Zwischenventilen) verbunden und aufgeheizt. Der sich entwickelnde Wasserstoff wird in dem zu aktivierenden Getter gebunden. Da seine Austrittsgeschwindigkeit begrenzt ist (siehe oben), ist nicht zu erwarten, daß es während der Reaktion in dem Wasserstoff aufnehmenden Behälter zu einer unzulässigen Staubaufwirbelung kommt. Dieses Verfahren bietet weiter den Vorteil, daß mit sehr reinem Wasserstoff gearbeitet wird, da dem verwendeten Wasserstoff während der ersten Absorption an Uran praktisch alle störenden Verunreinigungen entzogen werden.

#### 4.4.3. Wasserstoff-Aufnahme aus Helium

Tritium enthält - je nach zeitlichem Abstand von der letzten Reinigungsoperation - mehr oder weniger große Mengen Helium-3. Abb. 34 gibt eine Übersicht über die nach Lagerzeiten dieses Gases gebildeten Helium-3-Konzentrationen. Bedingt durch diesen Helium-Gehalt kann eine Störung bei der Aufnahme von Tritium in einem Getterbehälter auftreten, die dadurch bedingt ist, daß - infolge einer Diffusionshemmung - Tritium nur langsam die Oberfläche des Gettermetalls erreichen kann. Insbesondere ist dieser störende Effekt zu erwarten, wenn das getternde Metall - wie im vorliegenden Fall - zwischen Metallsinterkörpern mit kleiner Porenweite eingeschlossen ist: Es kann sich innerhalb der einzelnen Kammern ein (praktisch wasserstofffreies) Gaspolster bilden, das infolge fehlender Druckdifferenz über die Sinterkörper ein Nachströmen wasserstoffhaltigen Gases verhindert. In diesem Fall ist es notwendig, den Gasdurchfluß durch den Getterbehälter mit Hilfe eines Kompressors zu bewirken, um eine möglichst quantitative Aufnahme des Tritiums im Lagerbehälter zu erreichen.

Abb. 35 gibt die Resultate von Messungen wieder, die mit einer Gasmischung 85 %  $H_2$ /15 % He durchgeführt wurden (diese Mischung entspricht Tritium, dessen letzte Reinigung etwa 550 Tage zurückliegt). Aus einem Vorratsbehälter ( $V_1 = 20 \text{ dm}^3$ ) wurde gemischtes Gas in einen Behälter  $V_2$  ( $V = 5 \text{ dm}^3$ ) eingelassen, zum Zeitpunkt  $t_1=0$  (Abb. 35) jeweils das Einlaßventil des Lagerbehälters geöffnet (der Kompressor stellt im ausgeschalteten Zustand praktisch keinen Strömungswiderstand dar) und der zeitliche Druckabfall im System gemessen. Aufgrund der Größe der beteiligten Volumina und der Helium-Konzentration fiel der Druck im System, praktisch unabhängig vom Ausgangsdruck des Mischgases, auf etwa 63 bis 65 % seines Ausgangswertes. Zum Zeitpunkt  $t_2$  wurde dann der als Umwälzpumpe arbeitende Kompressor eingeschaltet; abgesehen von dem Experiment, das bei dem niedrigsten Druck durchgeführt wurde, erfolgte dann praktisch die gesamte Wasserstoffaufnahme innerhalb von etwa 10 Minuten

(vergleiche auch Kompressor-Kennlinie Abb. 10), der Druck im System stellte sich auf den dem ursprünglichen He-Partialdruck entsprechenden Wert ein.

Aus den Resultaten der Druck-Messungen, die in Abb. 35 wiedergegeben sind, ist nicht zu entnehmen, wie weitgehend die Wasserstoff-Aufnahme aus dem Mischgas beim einmaligen Durchgang des Gases durch den Getterbehälter erfolgt. Hierzu erfolgten weitere Messungen, bei denen jeweils das Ausgangsgas und das den Getterbehälter verlassende Gas mit Hilfe eines Quadrupol-Massenspektrometers (Balzer Typ QMG 111) analysiert wurden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 36 wiedergegeben. Die einzelnen Messungen und Meß-Serien wurden nach unterschiedlicher Vorbehandlung des Getterbehälters durchgeführt.

Vor der Messung 1 waren (bedingt durch Experimente zur Methan-Zersetzung bei hohen Temperaturen) etwa 2 % der Gettermetall-Füllung durch die Bindung von Kohlenstoff an Uran verbraucht worden; vermutlich wurde hierdurch die aktive Oberfläche stark vermindert und die Wasserstoffaufnahme erfolgte nur recht unvollständig. Während dieses Experiments nahm der Getterbehälter etwa 8 Nl  $H_2$  auf (grob 1/3-Belegung der Getterskapazität), wodurch vermutlich Deckschichten auf dem Uran ihre Hemmwirkung verloren: Messung 2 lieferte (unter sehr ähnlichen Flußbedingungen mit der gleichen, nicht regenerierten Füllung des Getterbehälters) erheblich bessere Ergebnisse. Nach dieser zweiten Messung wurde der Getter vollständig hydriert und die Messungen der Serie 3 durchgeführt. Diese Messungen mit dem neu konditionierten Behälter lieferten gegenüber Messung 2 nur geringfügig höhere Abreicherungen des Wasserstoffs. Zwischen den Messungen der Serie 3 und Serie 4 wurde der Getter wiederum durch Methanzer-  
setzung mit Kohlenstoff in gleicher Größenordnung beaufschlagt und regeneriert. Auch diese Messungen zeigen wieder das etwa gleiche Absorptionsverhalten des Getterbetts; durch die Aufnahme von Verunreinigungen durch das Uran wird die Wasserstoffaufnahme durch den Getter also nicht nennenswert beeinflusst, wenn nachfolgend eine chemische Aktivierung durch Hydrierung/Dehydrierung erfolgt, zumindest, solange der dabei eintretende Verbrauch von Gettermaterial den Prozent-Bereich nicht über-

steigt. Erwartungsgemäß sinkt der Wasserstoffgehalt des End-Gases mit längerer Verweildauer des Gases im Getterbehälter; aus den Resultaten der Messungen ist der bei abnehmendem Gasfluß abnehmende Wasserstoffgehalt im durchgeflossenen Gas zu ersehen.

Begrenzt durch die für diese Messungen zur Verfügung stehenden Instrumente konnten Gase mit kleineren Wasserstoffgehalten nicht untersucht werden; auch bei den hier wiedergegebenen Resultaten waren relativ große Korrekturen (Wasserstoff-Untergrund im Rezipienten des Quadrupols) notwendig. Somit konnte insbesondere nicht untersucht werden, bis zu welchen Konzentrationen sich Wasserstoff aus Helium beim Mehrfach-Durchgang durch einen Getterbehälter bzw. beim Einmaldurchgang mit geringer Wasserstoffanfangskonzentration im Ausgangsgas abreiichern läßt. Messungen hierzu wurden jedoch am MPI für Plasma-physik in Garching (32) an einem Getterbehälter mit einer Füllung von 600 g Uran und einem inneren Querschnitt von  $31,8 \text{ cm}^2$  in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration Wasserstoff in Helium und der Durchflußgeschwindigkeit durchgeführt. Abb. 37 gibt die dort gefundenen Resultate wieder. Die wiedergegebene Kurve zeigt, daß bei höherer Wasserstoff-Eingangskonzentration im Gas eine höhere Verweildauer des Gases im Getterbett erforderlich wird, um eine Endkonzentration von 2 vpm Wasserstoff in Helium im austretenden Gas zu erreichen. Um die Leistungsfähigkeit des beschriebenen Lagerbehälters in bezug auf die Wasserstoffaufnahme mit dem in Garching benutzten vergleichen zu können, müssen, wegen der unterschiedlichen apparativen Ausführungen der Behälter, die Flußdaten in Abb. 37 auf etwa 25 % der dort angegebenen Werte vermindert werden.

#### 4.4.4. "Memory"-Effekt

Aufgrund der Löslichkeit der Wasserstoffisotope in den Bauteilen des Getterbehälters (vergl. Abschnitt 2.4.) sowie im Uran ist ein "Memory"-Effekt zu erwarten, wenn der Getterbehälter

nicht ständig mit Gas der gleichen Isotopen Zusammensetzung beaufschlagt wird. Da beispielsweise für die chemische Aktivierung eines neuen Behälters vermutlich kaum Tritium benutzt werden wird, ist es wichtig, abschätzen zu können, in welchem Ausmaß dann eine Isotopen Verunreinigung des einzulagernden Tritiums erfolgen könnte.

Nachdem durch die in vorangegangenen Kapiteln genannten Experimente der Modellbehälter häufig auch für längere Zeiten bei hohen Temperaturen Protium ausgesetzt worden war, konnte angenommen werden, daß er nun praktisch mit Protium aufgesättigt war. Zumindest ist beim Lagerbetrieb nicht zu erwarten, daß er in noch stärkerem Maße aufgesättigt werden würde. Mit Hilfe eines Deuterium-Experimentes erfolgte nun eine Abschätzung zur Isotopen-Verunreinigung eines anderen eingelagerten Wasserstoff-Isotops.

Dazu wurde der Prototyp-Behälter zunächst bei  $515^{\circ}\text{C}$  entgast, bis (direkt am Ausgang des Behälters) ein Druck von  $1,5 \times 10^{-3}$  mbar gemessen wurde. In dem abgekühlten Behälter ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ) wurden  $350 \text{ Ncm}^3$  Deuterium (98,8 %  $\text{D}_2$ , 0,6 % HD, 0,6 %  $\text{H}_2$ ) absorbiert (Enddruck  $2 \times 10^{-2}$  mbar, Rest-Gase abgepumpt), der Behälter auf etwa  $390^{\circ}\text{C}$  geheizt und das wieder freigesetzte Gas erneut analysiert. Aus dieser Analyse (95,4 %  $\text{D}_2$ , 4,0 % HD, 0,6 %  $\text{H}_2$ ) und dem absorbierten/desorbierten Gasvolumen läßt sich errechnen, daß rund  $6 \text{ Ncm}^3$   $\text{D}_2$  gegen  $\text{H}_2$  ausgetauscht wurden. Bezogen auf die Nenn-Speicherkapazität eines Lagerbehälters (vergl. 2.1.) entspräche dies einem zusätzlichen Protium-Gehalt (bzw. Deuterium-Gehalt bei Verwendung von  $\text{D}_2$  zur chemischen Aktivierung) von etwa 1 Promille im eingelagerten und wieder freigesetzten Tritium.

Bei der Wertung dieses Ergebnisses ist folgendes zu beachten. Da aufgrund der großen Diffusionsstrecken für den Wasserstoff im Edelstahl dieser unter den hier möglichen Betriebsbedingungen nur teilweise entfernbar ist, hängt der zu erwartende Isotopenaustausch stets von der Vorbehandlung des Lagerbehälters (Exposition, Temperatur und Zeitdauer des Ausheizvorganges) ab. Die angegebene Zahl ist also nur als grobe Richtzahl anzusehen; unter ungünstigen Bedingungen kann sie auch um einen Faktor 10 größer werden (vergl. Abschnitt 2.4, Tabelle 7).



#### 4.5. Behälterzwischenraum

Es ist notwendig, aus dem beim Aufheizen des Getterbehälters im Regelfall evakuierten Behälterzwischenraum die sich freisetzen- den Gase kontinuierlich abzupumpen, um seine thermische Isolationswirkung zu erhalten. Um einen Überblick über die dabei anfallenden Gase/Gasmengen zu erhalten, wurden dazu Messungen durchgeführt.

Nach längerer Betriebszeit des Getterbehälters (mit Wasserstoff bei verschiedenen Innendrucken) wurde während eines Aufheiz- vorganges des Behälters die Zusammensetzung dieser Gase mit Hilfe des Quadrupol-Massenspektrometers gemessen. Abb. 38 faßt die Resultate dieser Messungen zusammen; über der Tempera- tur der Wand des Getterbehälters sind die relativen Intensi- täten der Massen  $2(\text{H}_2)$ ,  $16(\text{CH}_4)$ ,  $18(\text{H}_2\text{O})$ ,  $28(\text{Co}, \text{C}_2\text{H}_4, \text{N}_2)$ ,  $44(\text{Co}_2)$  aufgetragen. Bereits früher war die Methan-Desorption von Edelstahl-Oberflächen, durch die hindurch Wasserstoff permeierte, im Bereich höherer Temperaturen gemessen worden (33), jedoch zeigt sich hier als bemerkenswertes Ergebnis, daß be- reits bei etwa  $100^\circ\text{C}$  die Bildung von Methan beobachtet wird, dessen relative Konzentration im Wasserstoff sich nur wenig mit der Temperatur ändert. So ergibt sich beispielsweise, daß der Druckanteil des Methans im Wasserstoff bei  $400^\circ\text{C}$  etwa 0,8 % beträgt.

Weiter wurde die Desorptionsrate von Wasserstoff aus der Wand des Getterbehälters, der zuvor ca. 5 Stunden mit Wasserstoff- innendruck von 800 bis 400 mbar belastet worden war, bei einer Wand-Temperatur von  $434^\circ\text{C}$  (gemessen an der Meßstelle T5; Temperatur am Behälterboden  $T=417^\circ\text{C}$ , im Zentrum  $T=437^\circ\text{C}$ , vergl. Abschnitt 4.2.4.) bestimmt. Der aus Druckmeßwerten und Saug- leistungsangaben für die verwendete Turbomolekularpumpe (beides für Wasserstoff korrigiert) errechnete Wert liegt bei  $0,653 \text{ Ncm}^3/\text{Stunde}$  und stimmt damit gut mit den gerechneten Erwartungswerten für die Permeation überein (vergl. Abschnitt 2.5.).

Eine erhöhte Wasserstoffpermeation durch die Wand des Getterbehälters infolge einer eventuell möglichen Wasserstoffübertragungskatalyse durch Uran wurde also nicht beobachtet.

Aus den beiden oben genannten Ergebnissen folgt, daß unter ähnlichen Betriebsbedingungen für die in der Tritium-Lagerbox eingebauten Lagerbehälter eine Tritium-Freisetzung in den Behälterzwischenraum hinein in der Größenordnung von etwa  $4 - 8 \cdot 10^{10}$  Bq (1-2 Ci) pro Stunde zu rechnen ist; beachtenswert hierbei ist (z.B. im Hinblick auf Gasreinigungsanlagen), daß davon etwa 1 % in Form von tritiiertem Methan chemisch gebunden vorliegen wird.

#### 4.6. Tritium-Inventar-Bestimmung

Mit Hilfe des Prototyp-Behälters wurde eine einfache Methode zur Tritium-Inventarbestimmung in einem T<sub>2</sub>-Lagerbehälter erprobt. Die Methode basiert auf der Freisetzung der Tritium-Zerfallswärme im Getterbehälter und ist somit von zusätzlichen Einrichtungen und Parametern, wie beispielsweise Expansionsgefäße mit genau bekanntem Volumen (einschließlich Rohrleitungen und Ventile), der Zusammensetzung freigesetzten Gases (deren Bestimmung stets mit Gasverlusten verbunden ist) und der Temperaturkonstanz externer Apparaturteile unabhängig. Es wird lediglich die Erwärmung des Getterbehälters gegenüber seiner Umgebung bestimmt. Dazu wird der Behälterzwischenraum evakuiert ( $p < 10^{-4}$  mbar), der Temperaturanstieg des Getterbehälters registriert, abgewartet bis sich die Temperaturdifferenz stabilisiert hat und diese gemessen. Die erhaltene Temperaturdifferenz ist abhängig vom Tritium-Inhalt des Getterbehälters und der Wärmeabfuhr von diesem. Mit Hilfe einer elektrischen Heizung (über die Heizmanschette) kann nun eine der erwarteten Zerfallswärme des Tritiums ( $3,32 \times 10^{-5}$  W/Ci) entsprechende Wärme kontinuierlich zugeführt werden und die Temperaturerhöhung (wie oben beschrieben) für verschiedene "Teilbeladungen" ermittelt werden. Testmessungen mit Hilfe der elektrischen Beheizung zeigten, daß in dem beschriebenen

Behälter eine kalorimetrische Bestimmung des Tritium-Inhaltes möglich ist. Sie ergaben für den Prototyp-Behälter eine (konstruktionsabhängige) Temperaturerhöhung von 0,4 K pro  $3,3 \cdot 10^{-2}$  W (entsprechend 0,4 K/KCi Tritium), gemessen zwischen dem Getterbehälter und dem oberen Abschlußflansch. Die Genauigkeit und Empfindlichkeit der Methode wird bei gutem Vakuum im Behälter-Zwischenraum insbesondere durch die Güte der Temperaturmessung und die Konstanz der Kühlwassertemperatur des Lagerbehälters bestimmt. Durch zusätzliche elektrische Heizung bzw. Fluten des Behälterzwischenraumes mit Helium können Änderungen der elektrischen Eigenschaften der für die Messung benötigten Thermoelemente jederzeit überprüft werden. Damit ist eine Nachkalibrierung der Meßeinrichtung auch nach längeren Betriebszeiten mit beladenem Getterbehälter möglich.

## 5. DANKSAGUNG

Der Autor möchte sich bei all denen bedanken, die am Zustandekommen dieser Arbeit Anteil haben.

Besonders danke ich für die vielfältige technische Unterstützung durch das ZAT/KFA, organisiert insbesondere durch Herrn Degenkolbe und die gute Zusammenarbeit mit Herrn Stechemesser.

Frau B. Pätz danke ich für die Mitarbeit bei der Konstruktion, dem Aufbau und der Inbetriebnahme der Meßapparatur, Herrn W. Sieloff insbesondere für Hilfen bei der Durchführung der Messungen. Die zeitweise Mitarbeit dieser Mitarbeiter wurde durch die Bereitstellung von Stellen aus dem Bereich KFA/AP ermöglicht; hierfür und für die Bereitstellung von Investitionsmitteln danke ich Herrn Dr. Lang.

Ganz besonders möchte ich mich bei Herrn Dr. Ihle für die ständige Förderung dieser Arbeit, für viele wertvolle Anregungen und die Durchsicht und Diskussion des vorliegenden Berichtes, ebenfalls auch für die Bereitstellung von Arbeitsmitteln, bedanken.

## 6. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) U. Kurz, G. Degenkolbe  
Bau und Kalterprobung eines 20 kCi-Tritium-Lagerbehälters,  
Jahrestagung Kerntechnik 83, Berlin, Tagungsbericht,  
herausgegeben vom Deutschen Atomforum e.V., Bonn
- (2) R.S. Carlson  
The Uranium-Tritium System - The Storage of Tritium,  
Conf. Rad. Effects and Tritium Technology for Fusion  
Reactors, Gatlinburg, Conf.-750989, Vol. IV, pp. 36-52,  
1975
- (3) M.F. Singleton, R.M. Alire  
Traps for Scavenging Hydrogen Isotopes  
Third Topical Meeting on the Technology of Controlled  
Nuclear Fusion, American Nuclear Society, Santa Fe,  
May 9-11, Conf. 180508-51, 1978
- (4) H. Lang, W. Bertram, H. Stechemesser, private Mitteilung
- (5) E. Wicke, K. Otto  
Z. f. Phys. Chem. 31, 222-248 (1962)
- (6) H. Wenzl  
Wasserstoff in Metallen: Herausragende Eigenschaften  
und Beispiele für deren Nutzung  
Jül-1640, 1980
- (7) H. Flotow, B. Abraham  
Dissociation Pressures of Uranium Hydride and Uranium  
Tritide  
ANL-WMM 759, 1951
- (8) M.E. Malinowski, P.R. Coronado  
Helium Release from Uranium Tritide  
Conf. Rad. Effects and Tritium Technology for Fusion  
Reactors, Gatlinburg, Conf.-750989, Vol. IV, pp. 53-67,  
1975

- ( 9) B.M. Abraham, H.E. Flotow,  
J. Am. Chem. Soc. 77, 1446 (1955)
  
- (10) J.J. Katz, G.T. Seaborg  
The Chemistry of the Actinide Elements  
Methuen/London, 1957
  
- (11) Thyssen-Edelstahlwerke AG, D-5810 Witten, Datenblatt  
"Remanit 4404"
  
- (12) D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 1  
Springer, Berlin/Heidelberg/New York, 1967
  
- (13) C.J. Northrup  
The Uranium-Hydrogen System  
J. Phys. Chem. 79, 726-31, 1975
  
- (14) H. Meusemann, L. von Erichsen  
Thermodynamik der Metall-Wasserstoff-Reaktionen und  
Untersuchungen zum System Uran-Wasserstoff  
BMFT-FB K73-18, Juli 1973
  
- (15) W.M. Mueller, J.P. Blackledge, G.G. Libowitz,  
Metal Hydrides  
Academic Press, New York-London 1968
  
- (16) H.J. Garber  
Tritium Properties and Related Quantities used in the  
TFTR Conceptual Design  
Westinghouse WFPS TME-004, September 1975
  
- (17) V.A. Maroni et al.  
Experimental Studies of Tritium Barrier Concepts for  
Fusion Reactors, Conf. Rad. Effects and Tritium Technology  
for Fusion Reactors, Gatlinburg, Conf.-750989, Vol. IV,  
pp. 329-360, 1975
  
- (18) R.M. Barrer  
Diffusion in and through solids  
University Press, Cambridge, 1951

- (19) P. Wienhold, M. Profant, F. Waelbroeck, J. Winter  
Rechencode PERI. Permeation von Wasserstoff durch Metall-  
membranen, Freisetzung aus Metalloberflächen und Inventar  
in Metallwänden  
Jül-1825, Januar 1983
  
- (20) J.H. Austin, T.S. Elleman  
J. of Nucl. Mat. 43 (72), 119-125
  
- (21) C.E. Ells, S.A. Kushneriuk  
Helium in the Austenitic Stainless Steel of Tritium-  
Handling Facilities  
AECL-6844, 1980
  
- (22) J.J. Katz, E. Rabinowitch  
The Chemistry of Uranium  
Natl. Nucl. Energy Series, Div. VIII-Vol. 5,  
Dover Publications, Inc., New York, 1951
  
- (23) G.A. Morris  
Methane Formation in Tritium Gas Exposed to Stainless  
Steel  
LLL, UCRL-52262, 1977
  
- (24) Handbook of Chemistry and Physics, 51st Edition,  
The Chemical Rubber Co., 1970-71
  
- (25) Hochporöse Sinterwerkstoffe - Herstellung, Eigenschaften,  
Anwendungen  
Firmen-Schrift Fa. Sintermetallwerk Krebsöge,  
D-5608 Radevormwald, 1982
  
- (26) H. Röhlig, private Mitteilung, Fa. Sintermetallwerk  
Krebsöge GmbH, D-5608 Radevormwald
  
- (27) J. Stein, G. Lange, G. Schröder, private Mitteilung

- (28) G. Degenkolbe, private Mitteilung
- (29) M. Hansen  
Constitution of Binary Alloys  
McGraw-Hill, 1958
- (30) H. Bertram, private Mitteilung
- (31) H. Hoogen, private Mitteilung
- (32) H. Frischmuth, J. Perchermeier, A. Stimmelmayer,  
H. Weichselgärtner  
A Pilot Plant for the Recovery and Separation of Tritium  
from the Spent Fuel of Fusion Experiments  
Proc. of the 12th Symposium of Fusion Technology 1982,  
Jülich, Fed. Rep. of Germany, Vol. 1, pp. 549-553  
(1982)
- (33) C.H. Wu, H. Kudo  
The Formation of C-H-Compounds on Metal Surfaces,  
Proc. 10th Symp. on Fusion Technology, Padova, Italy,  
Vol. 2, pp. 835-840 (1978)
- (34) R. Lässer, K.H. Klatt, P. Mecking, H. Wenzl  
Tritium in Metallen: Präparationstechnik (Tritiumlabor);  
Eigenschaften von Tritium in Vanadium, Niob, Tantal  
und Palladium  
Jül-1800, 1982



## 7. ABBILDUNGEN

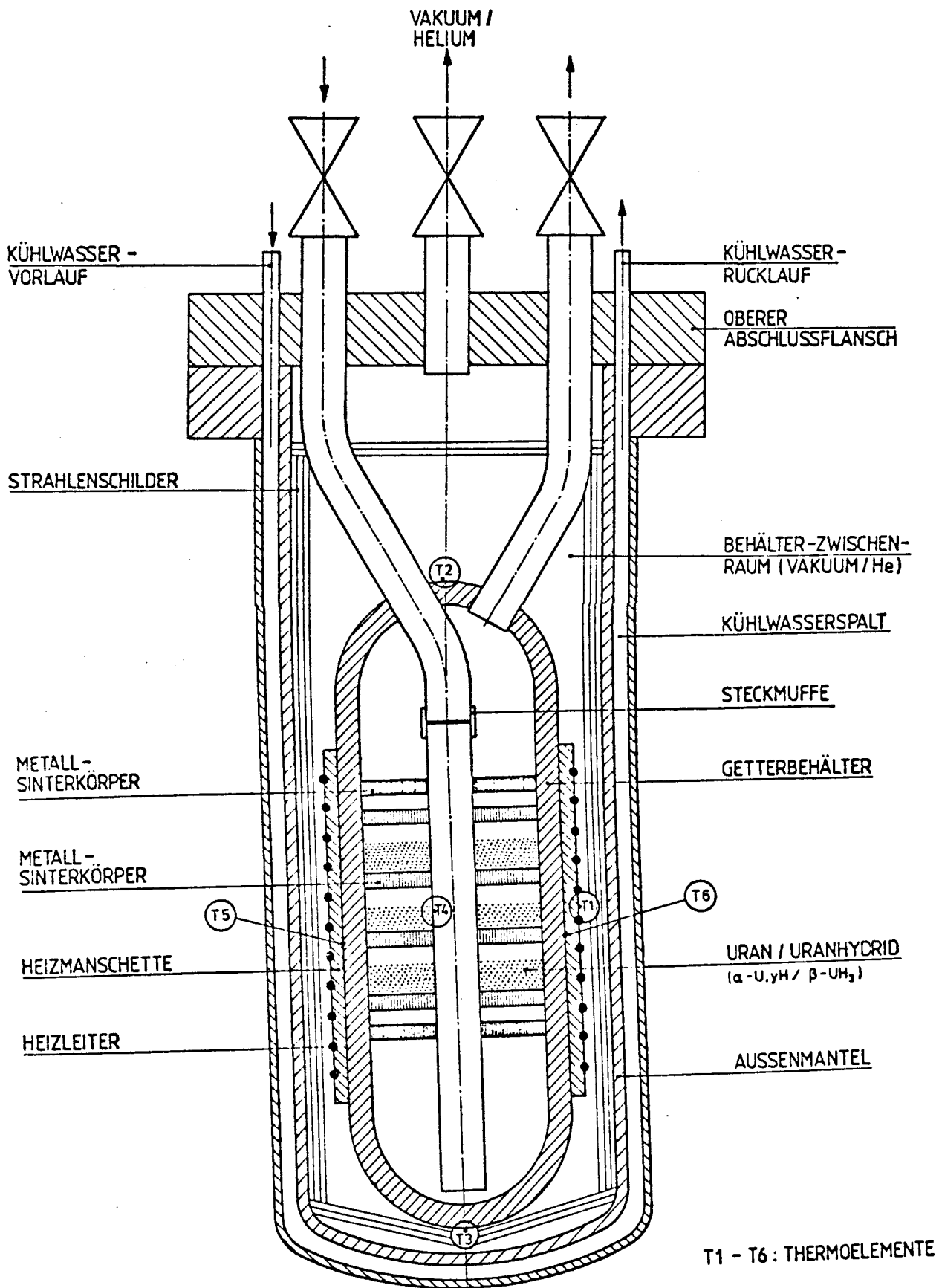


Abb. 1 Prinzip-Darstellung des Tritium-Lagerbehälters

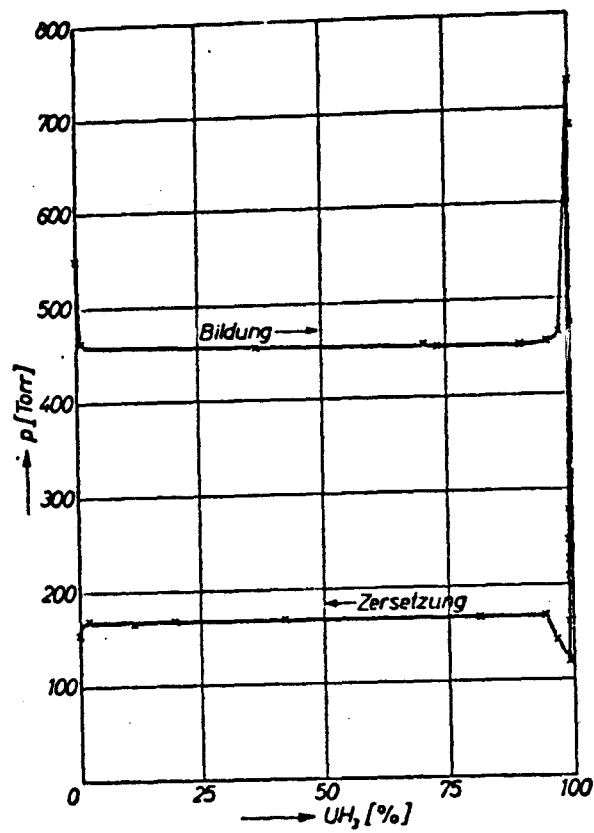


Abb. 2 Bildungs- und Zersetzungsisothermen von Uranhydrid bei  $369^\circ\text{C}$  (entnommen (5))

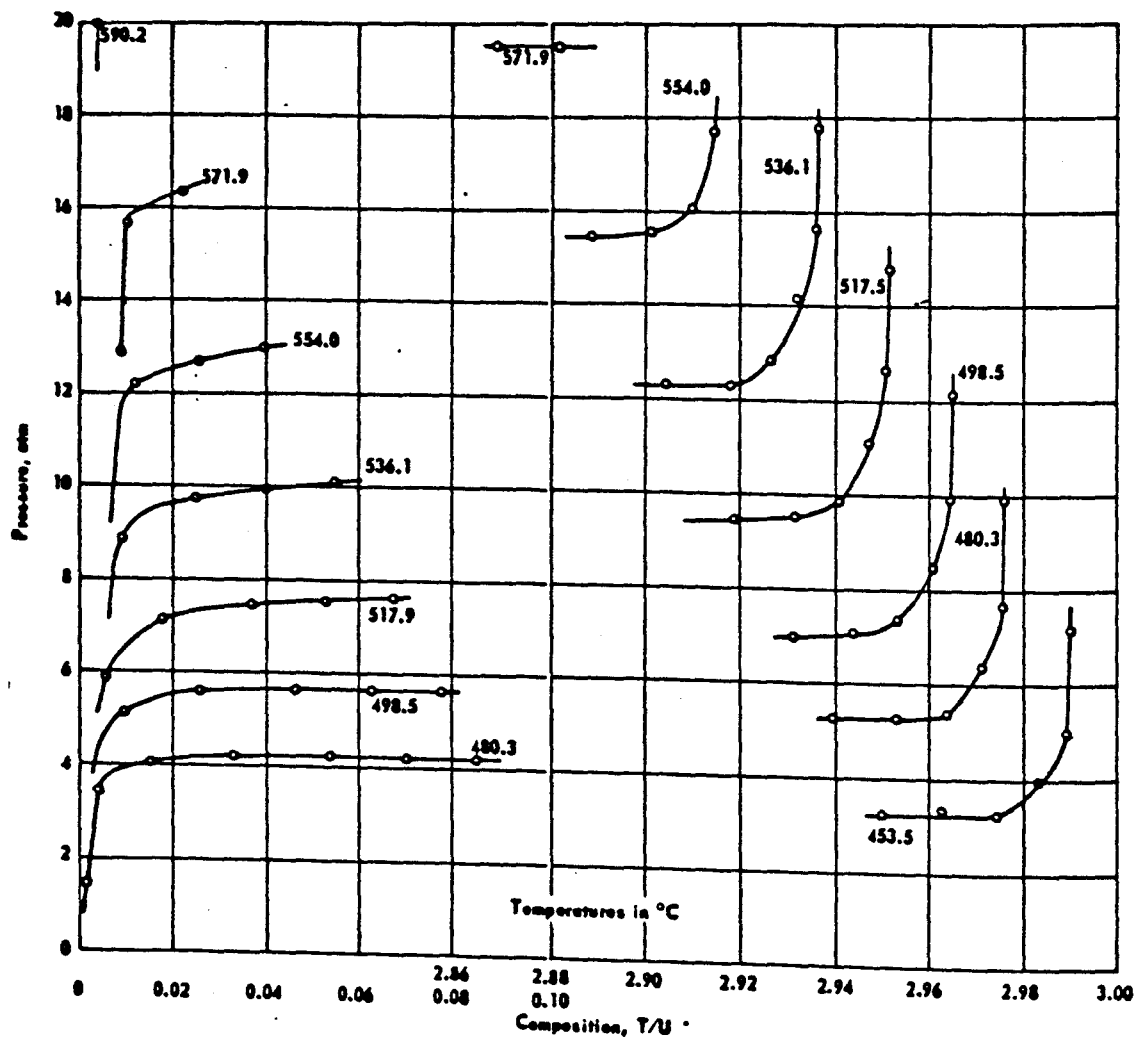


Abb. 3 Composition-Pressure-Temperature Plot of the Uranium-Uranium Tritide System (after (2))

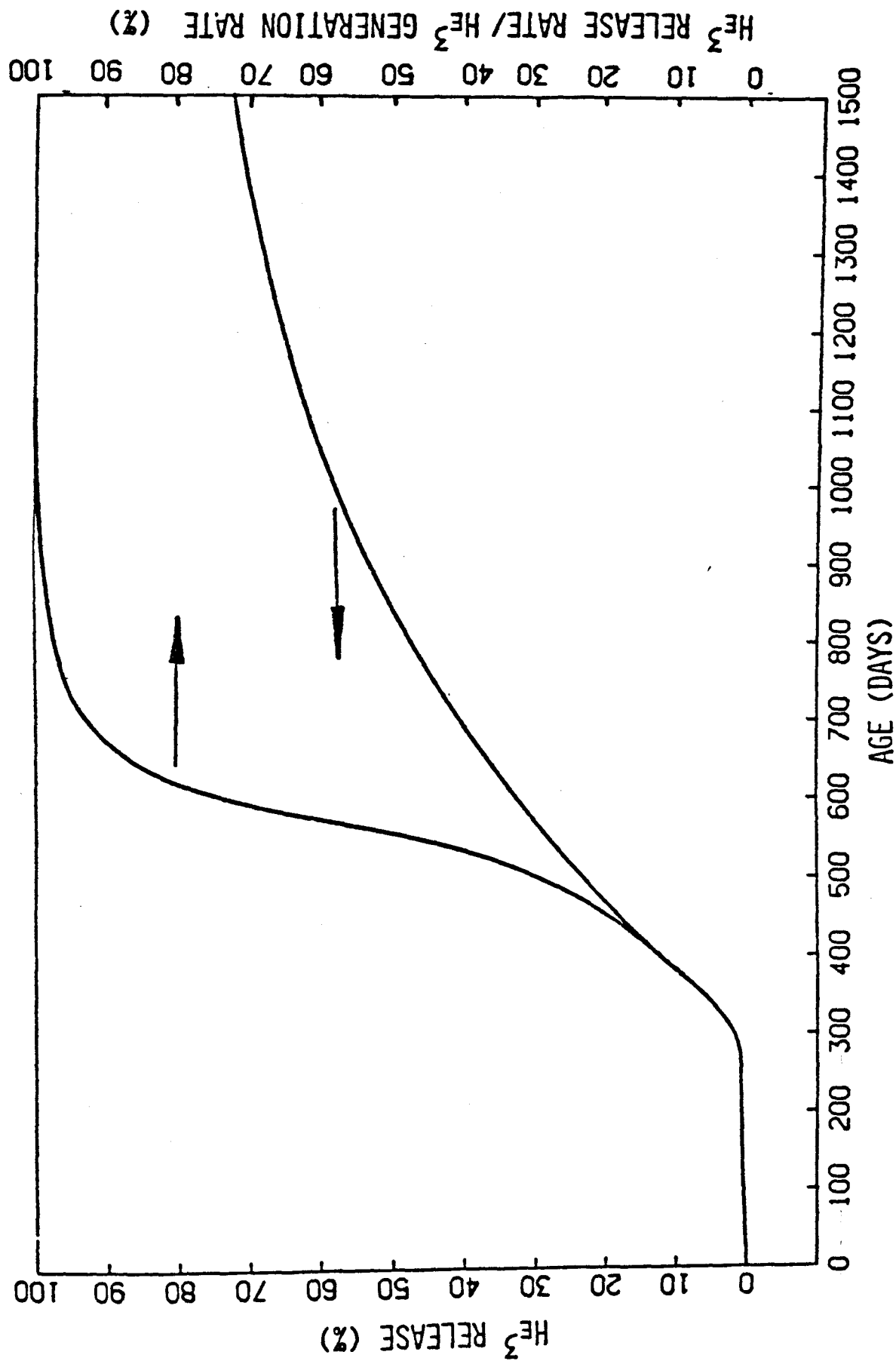


Abb. 4 Release Rate of  $^3\text{He}$  from the  $\text{UT}_3$ -Samples  
(after (8))

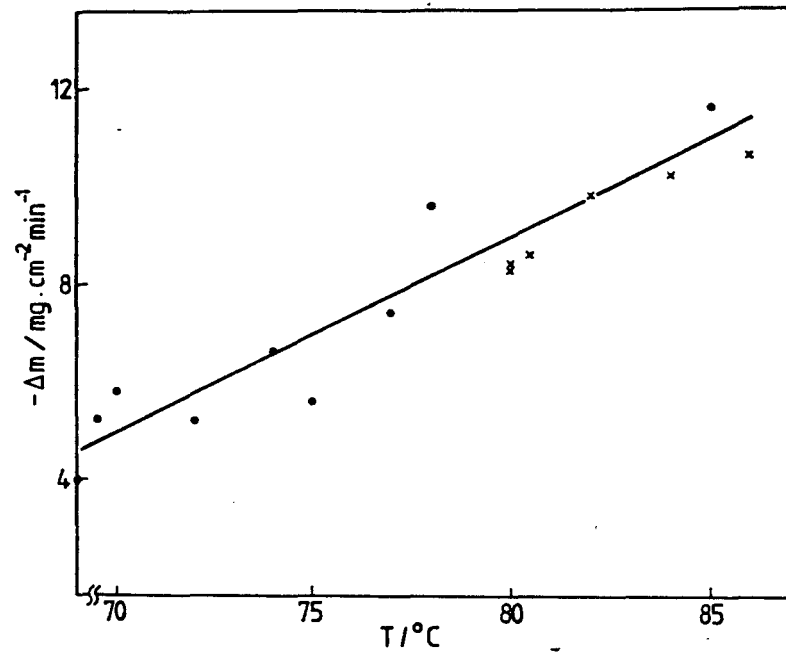


Abb. 5 Gewichtsverlust von oberflächlich oxidiertem Uran-Metall (Blöckchen mit einer mittleren Oberfläche von  $2,5 \text{ cm}^2$  und einer mittleren Masse von  $5 \text{ g}$ ) in  $8 \text{ N HNO}_3$  als Funktion der Temperatur

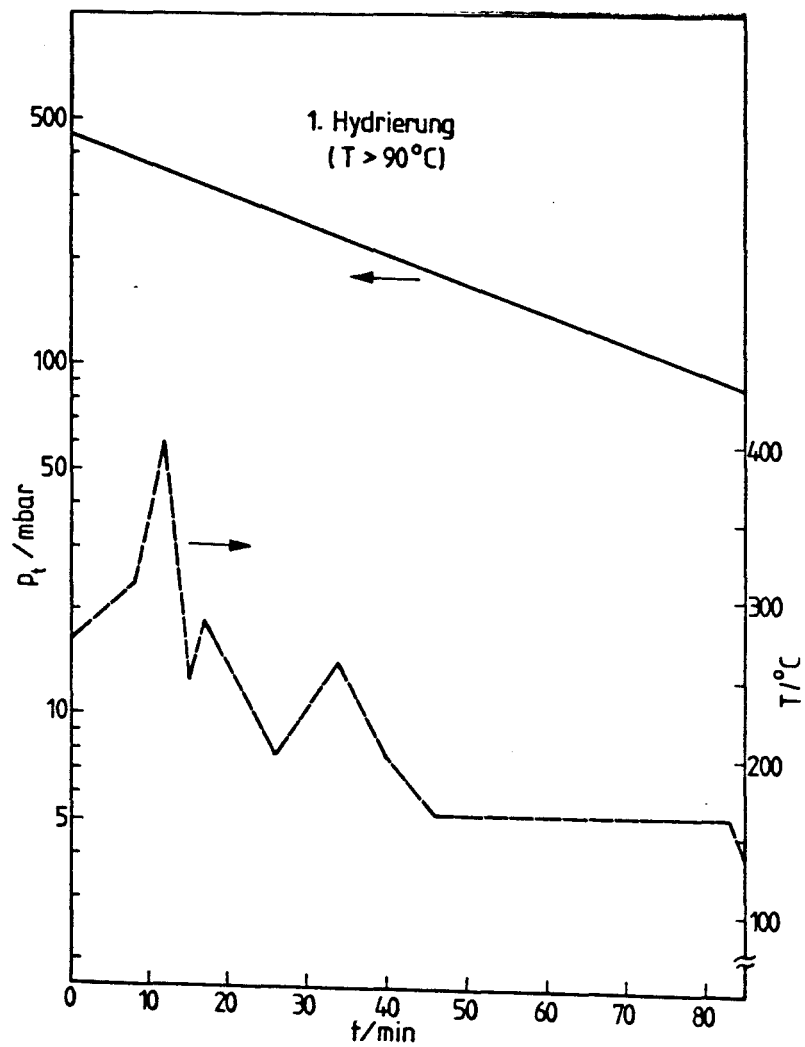


Abb. 6 Wasserstoff-Druckabfall bei erstmaliger Hydrierung einer Uran-Probe (konstantes Volumen)

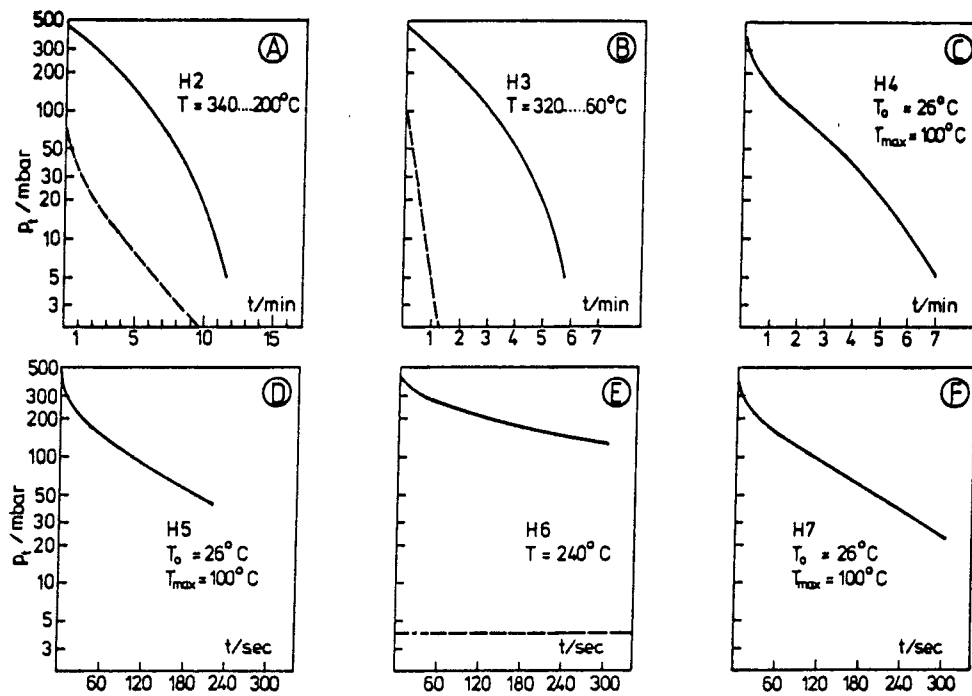


Abb. 7 Wasserstoffdruck über Uran als Funktion der Hydrierzeit, der zeitlichen Reihenfolge und der Hydrier-temperatur (gestrichelte Linien: Der den jeweiligen Temperaturen entsprechende Zersetzungsdruck)

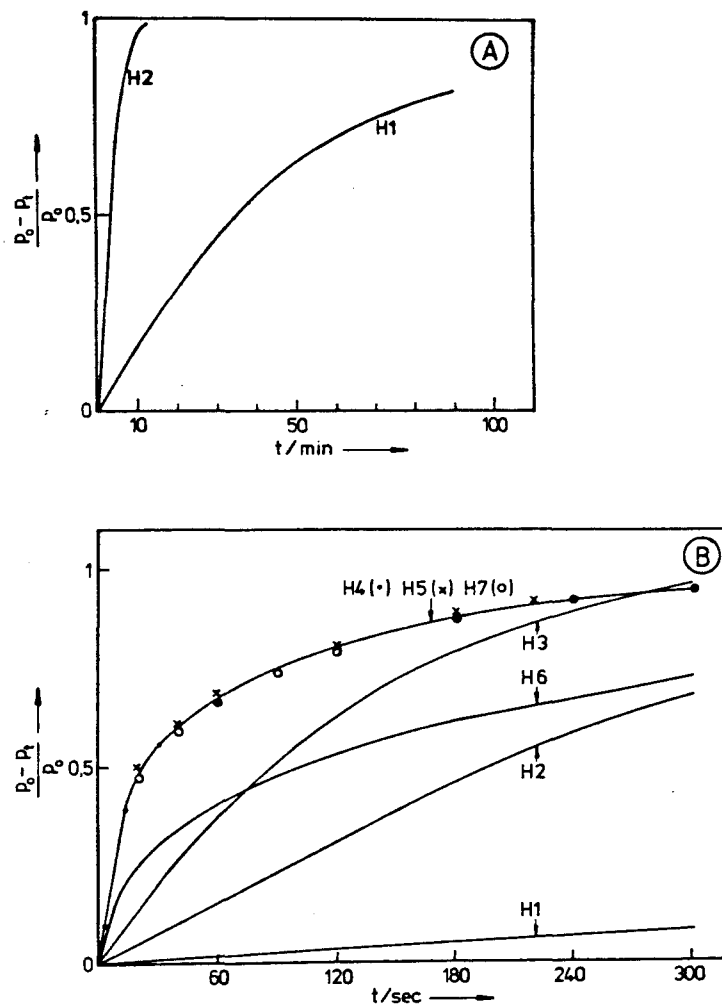


Abb. 8 Zeitlicher Verlauf der Wasserstoffaufnahme durch Uran-Metall (gleiche Uranprobe, zeitlich aufeinanderfolgende Hydrierungen; A: H1 und H2, B: H1 bis H7)

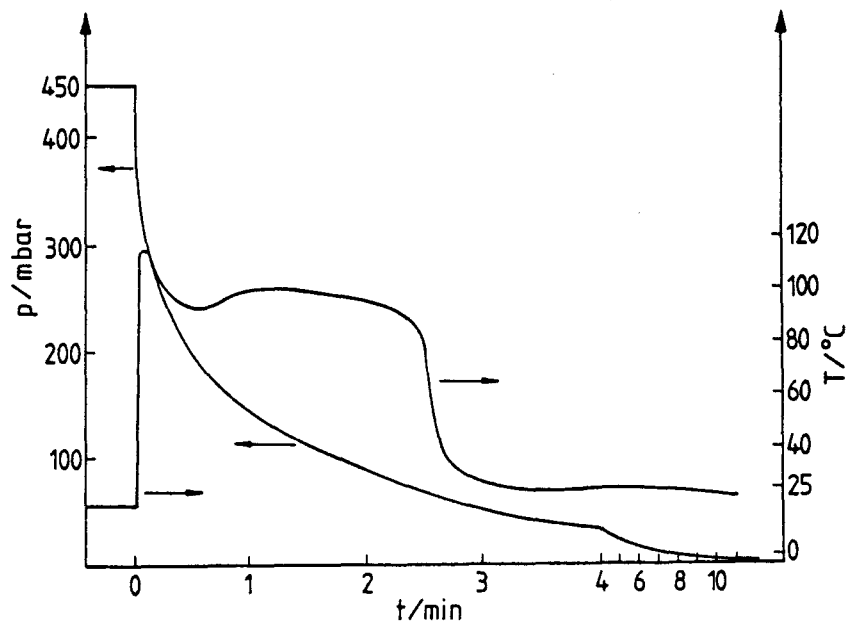


Abb. 9 Wasserstoffabsorption und Erwärmung einer Uran-Pulver-Probe

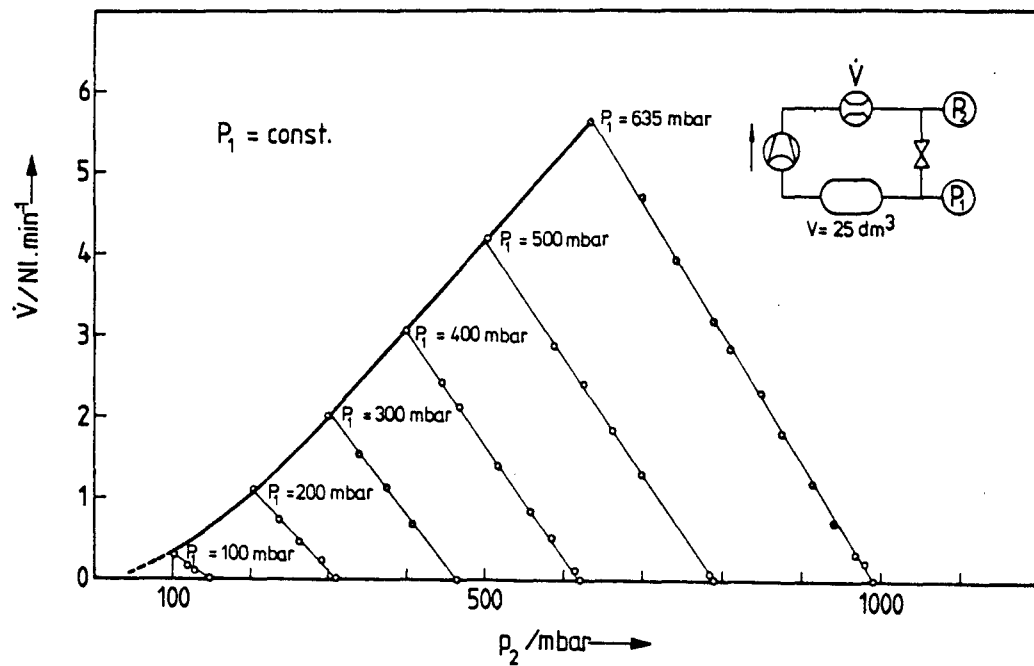


Abb. 10 Helium-Förderleistung des "Metal-Bellow"-Kompressors Typ DCS-50

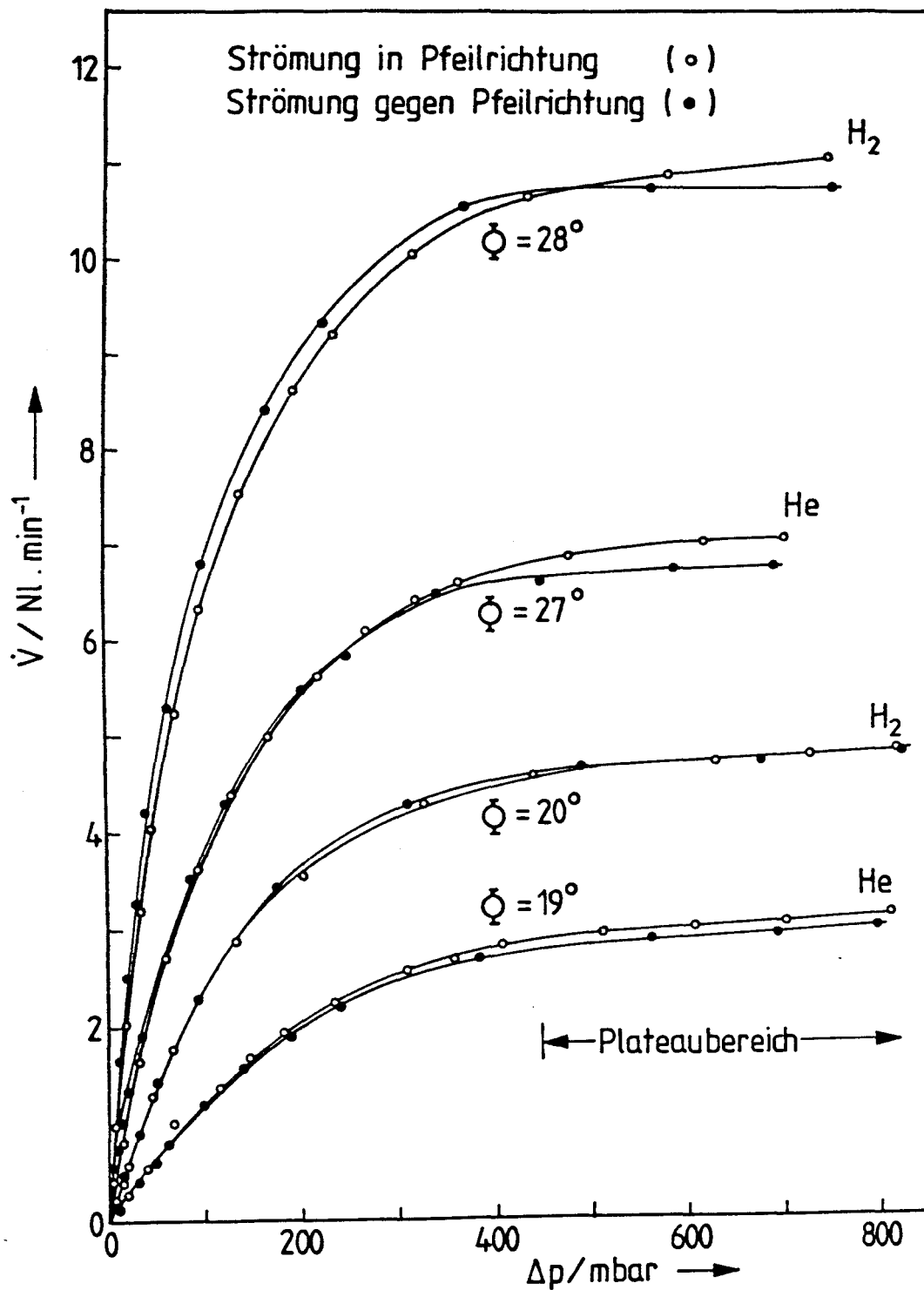


Abb. 11 Durchflußwerte von Wasserstoff und Helium durch das Ventil Nupro 55-6BG TW-VPL in Abhängigkeit vom Differenzdruck



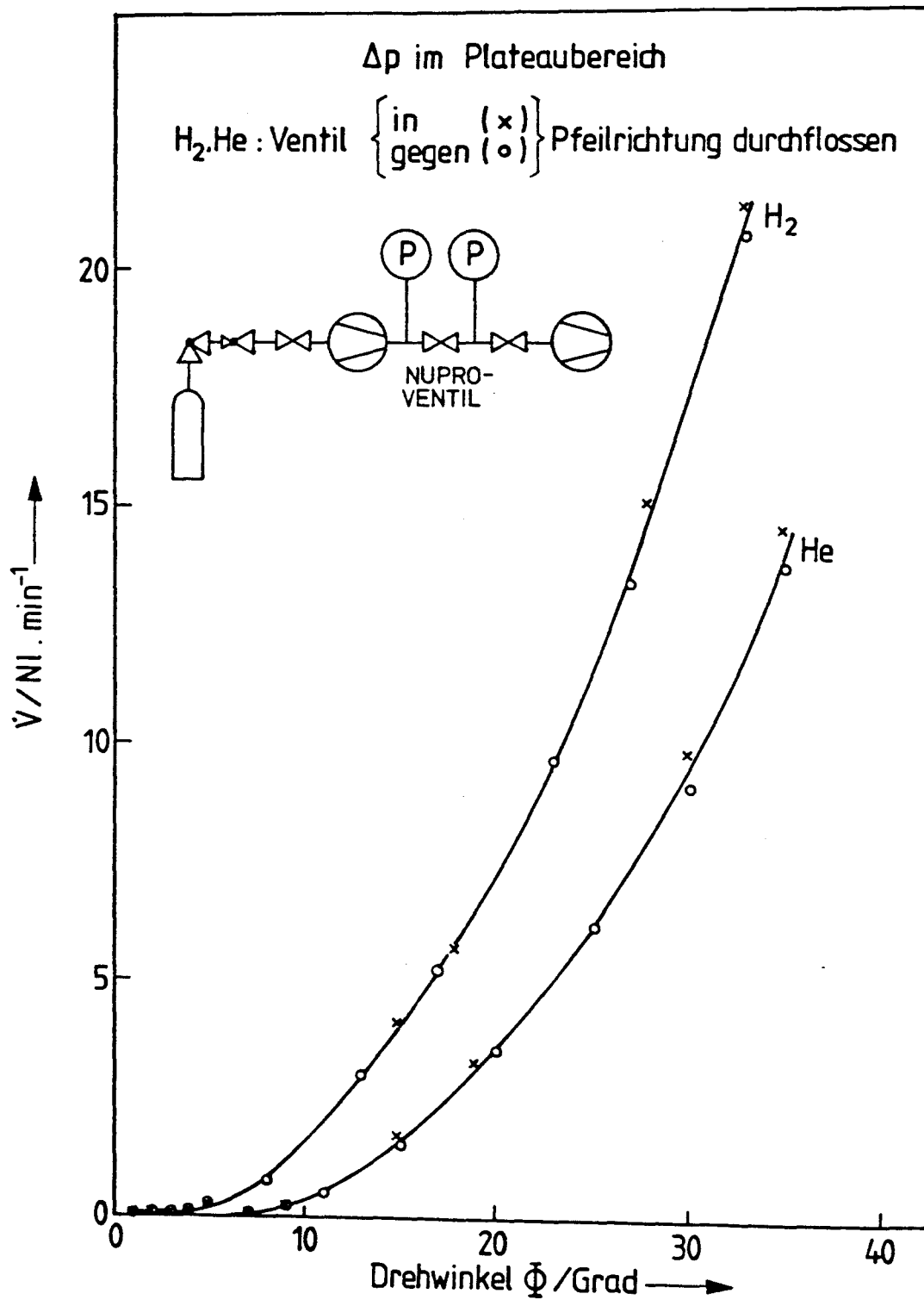


Abb. 12 Durchflußwerte von Wasserstoff und Helium durch das Ventil Nupro SS-6BG TW-VPL in Abhängigkeit vom Spindelhub (Drehwinkel) im Bereich des Durchfluß-Plateaus (Abb. 11)

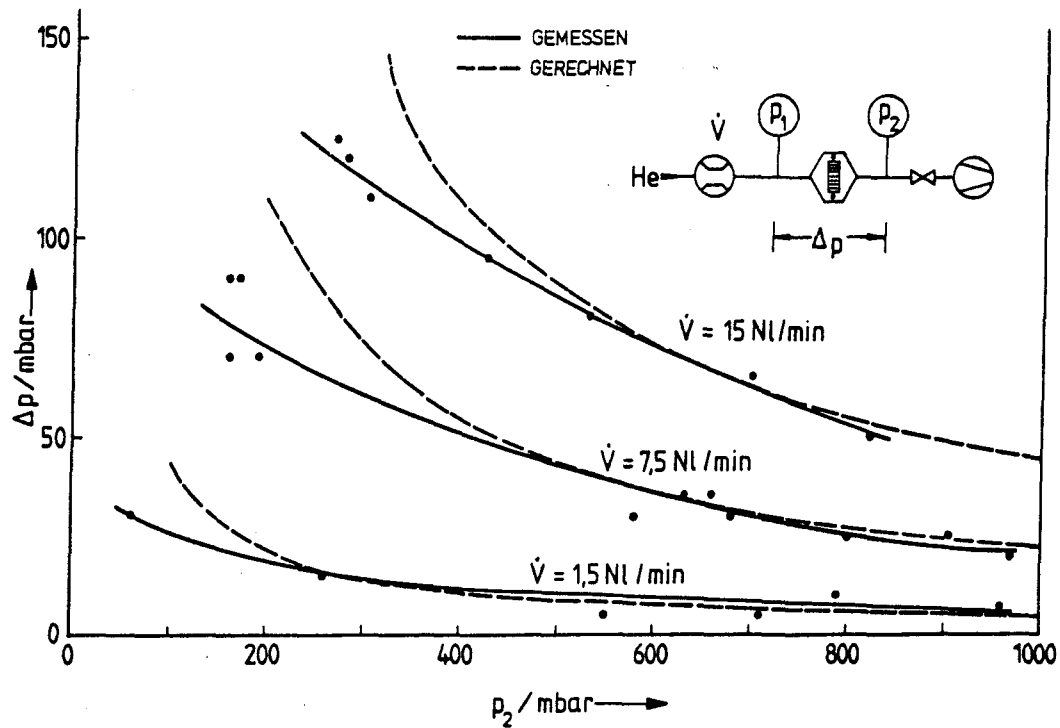


Abb. 13 Druckdifferenzen über den Sintermetall-Filter "SIKA 5R" in Abhängigkeit vom Druck bei vorgegebenem Helium-Durchfluß ( $T = 21^\circ\text{C}$ ,  $A = 28,3 \text{ cm}^2$ )

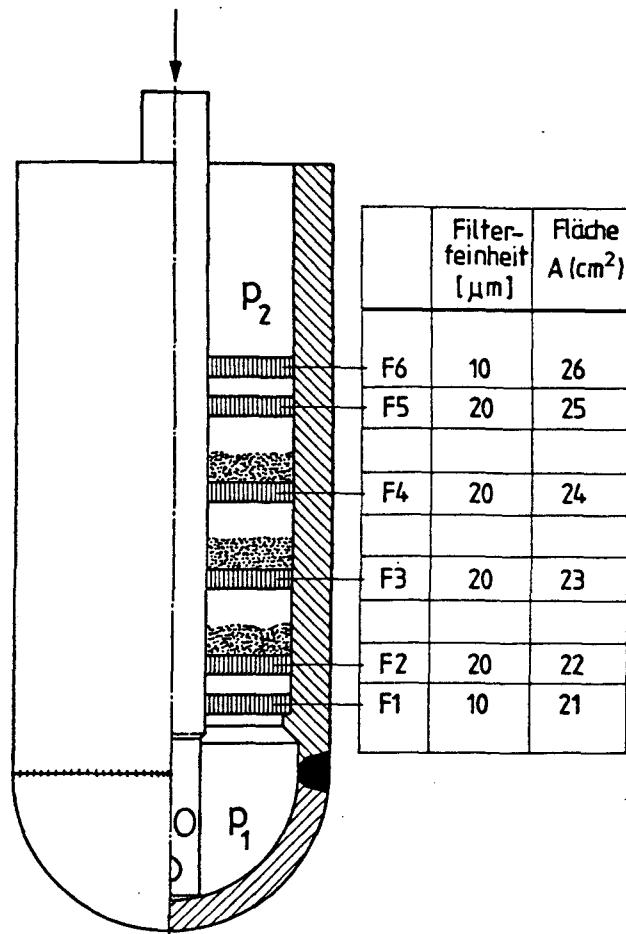


Abb. 14 Anordnung der Sintermetall-Filter F1-F6 im Getterbehälter

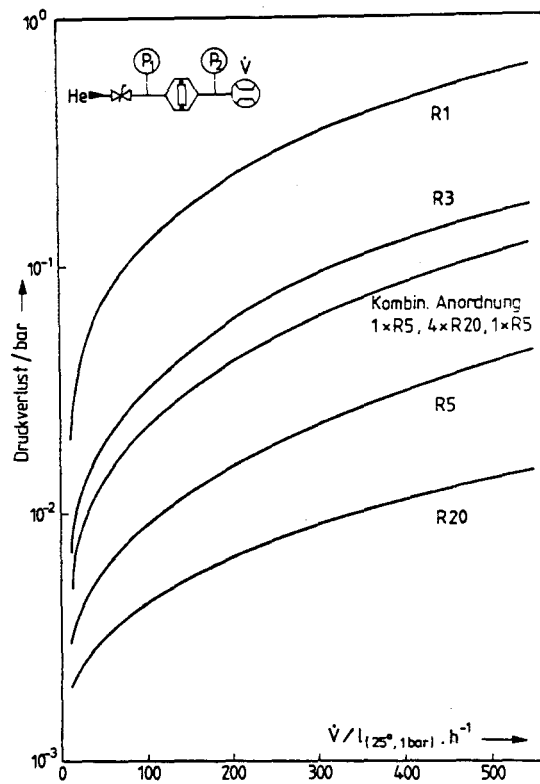


Abb. 15 Druckverluste an He-durchströmten Sintermetall-Filtern unterschiedlicher Porosität (nach (27),  $p_2 = 1 \text{ atm}$ ,  $A = 15,9 \text{ cm}^2$ )

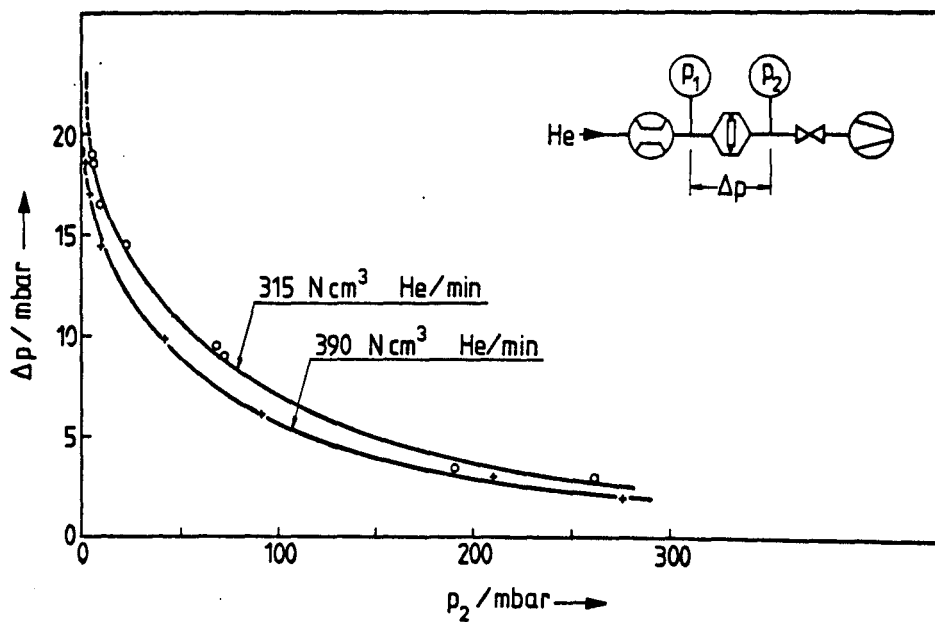


Abb. 16 Zum Transport einer konstanten Helium-Menge in der Zeiteinheit notwendiger Differenzdruck über einen Sintermetall-Filter "SIKA R5" in Abhängigkeit vom Absolutdruck

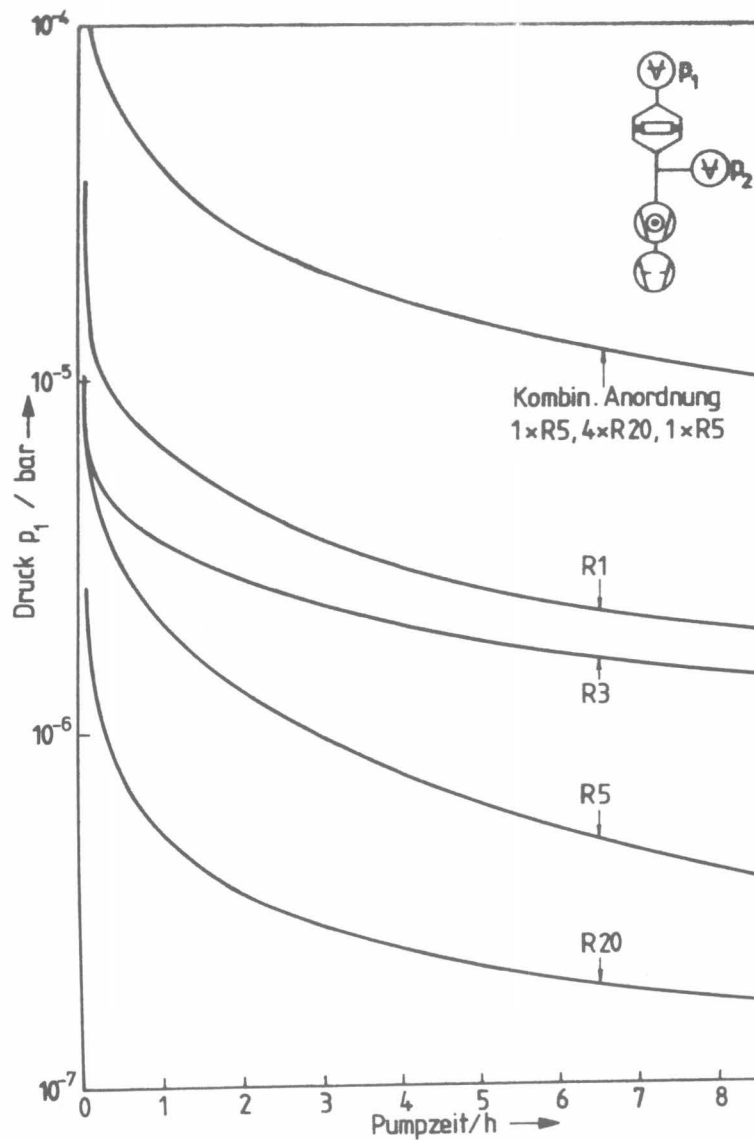


Abb. 17 Zeitlicher Druckverlauf an einseitig evakuierten Sintermetallfiltern (Druck an der Saugseite:  $< 10^{-7}$  mbar, nach (27))

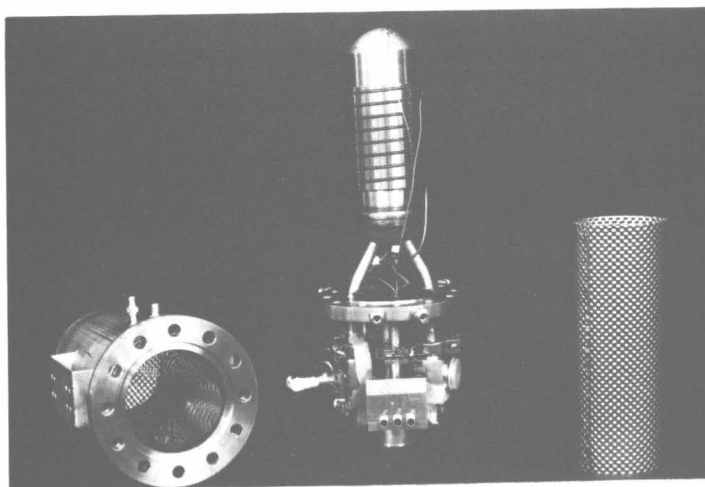


Abb. 18 Demontierter Prototyp-Behälter

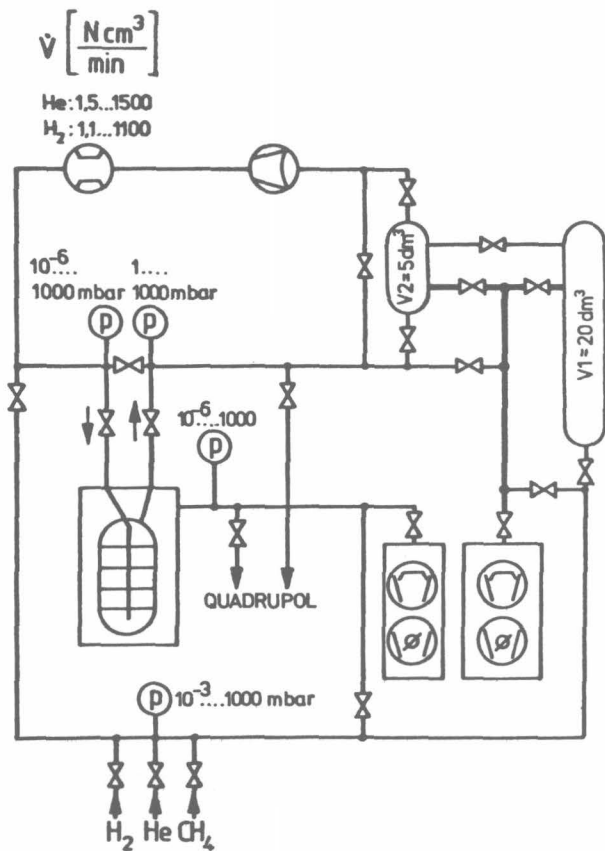


Abb. 19 Prinzip-Darstellung der Meßapparatur

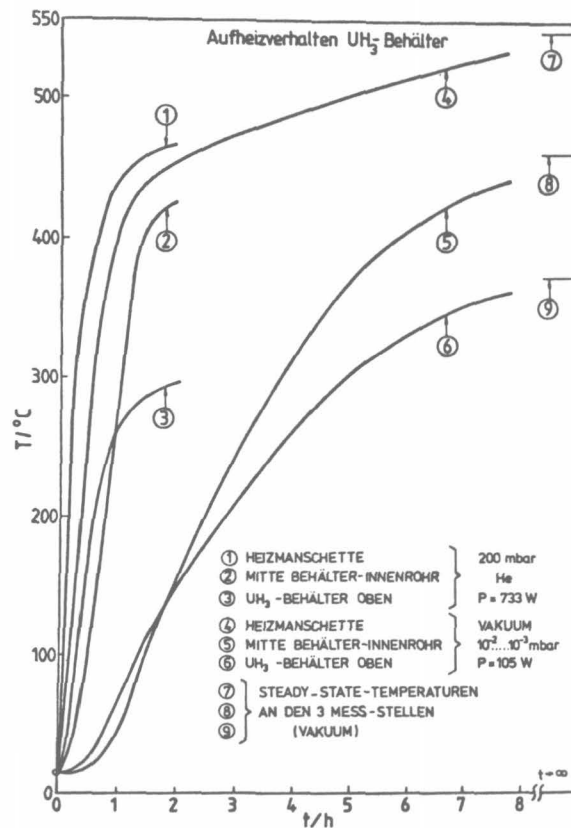


Abb. 20 Aufheizverhalten des Getterbehälters mit Hilfe eines Rohr-Heizkörpers (Kurven 1, 2, 3 mit 200 mbar Helium, 4, 5, 6 mit Vakuum im Behälterzwischenraum)

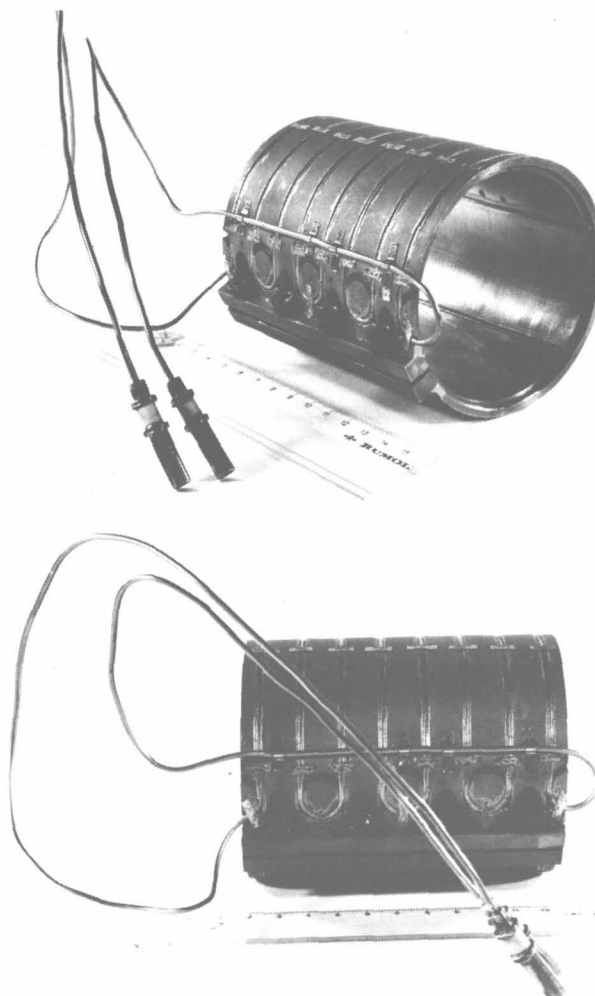


Abb. 21 Aufspann-Heizkörper für den U/UT<sub>3</sub>-Lagerbehälter

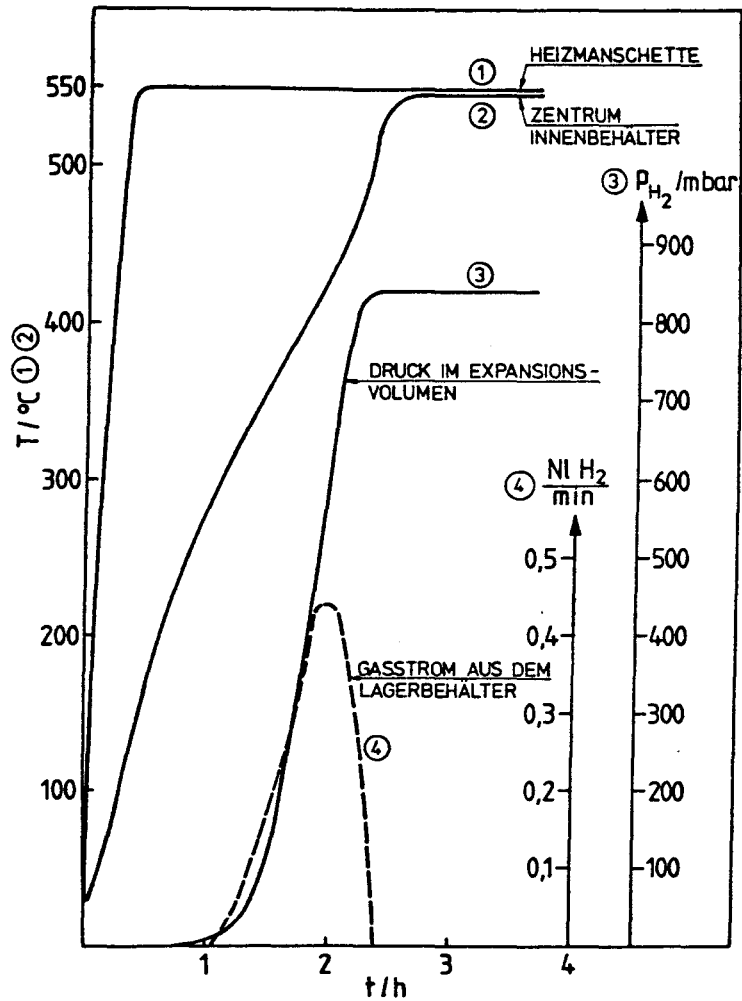


Abb. 22 Zeitliche Entwicklung der Temperaturen, der Wasserstoffabgabe und des Wasserstoffdruckes beim Aufheizen eines beladenen Lagerbehälters

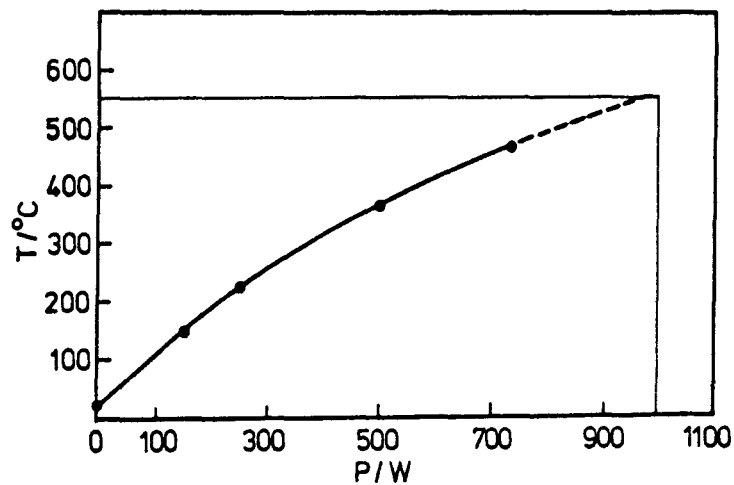


Abb. 23 Getterbehälter-Temperaturen im stationären Zustand als Funktion der Heizleistung (200 mbar Helium im Behälterzwischenraum)

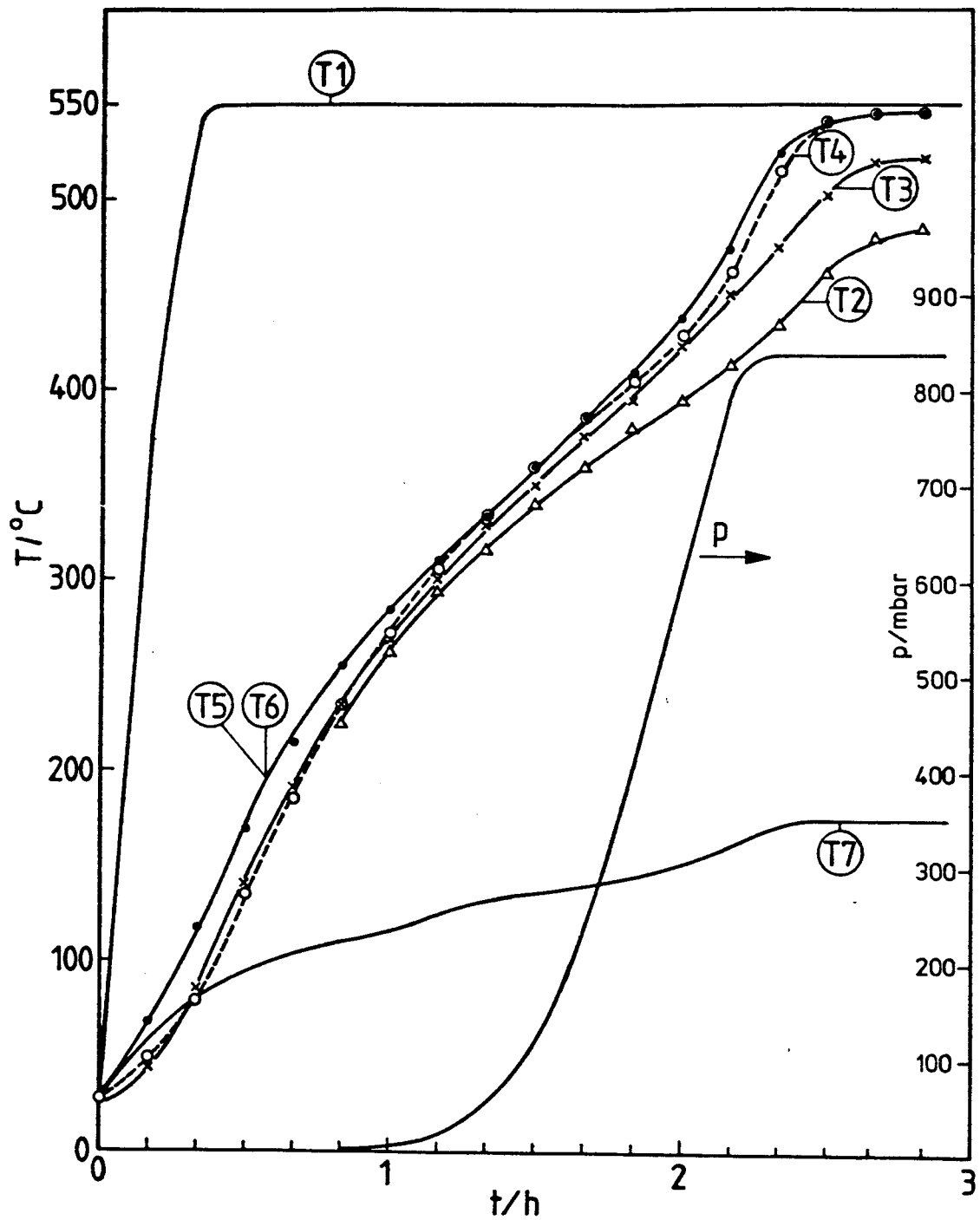


Abb. 24 Temperaturen an verschiedenen Meßpunkten des Lagerbehälters während eines Aufheizexperimentes in Abhängigkeit von der Meßzeit, zeitlicher Druckaufbau im angeschlossenen Rezipienten.

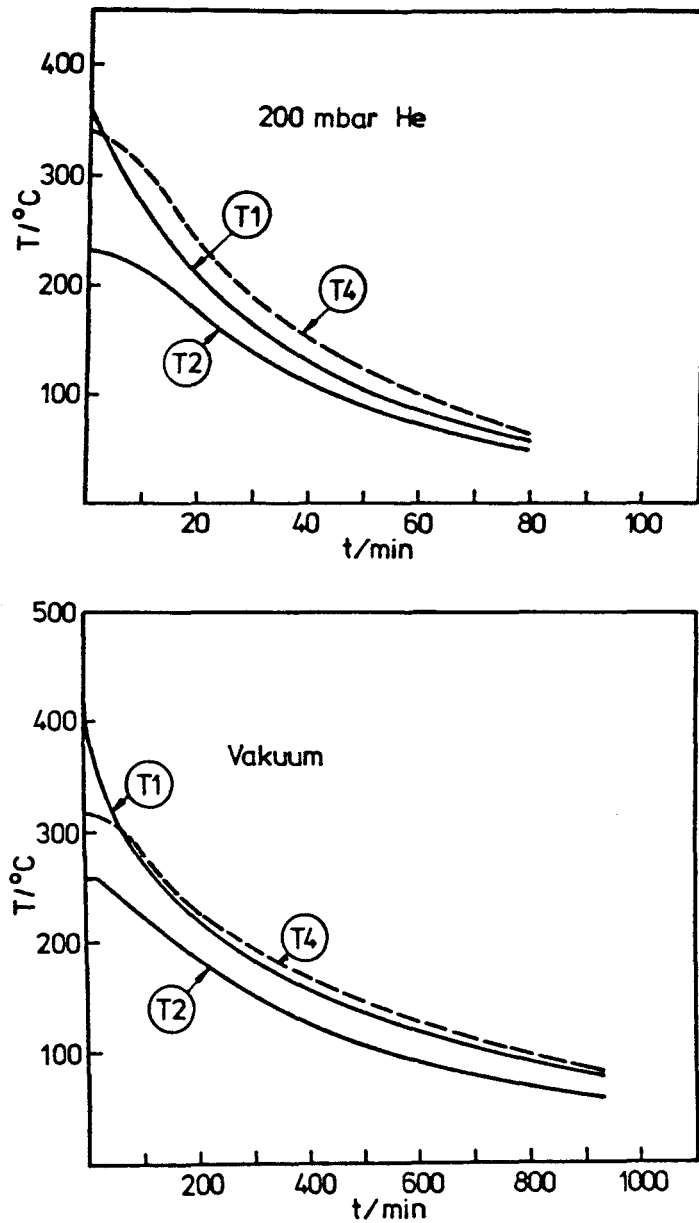


Abb. 25 Abkühlverhalten des Getterbehälters mit Helium-  
gefülltem und evakuiertem Behälterzwischenraum  
für verschiedene Temperaturmeßstellen



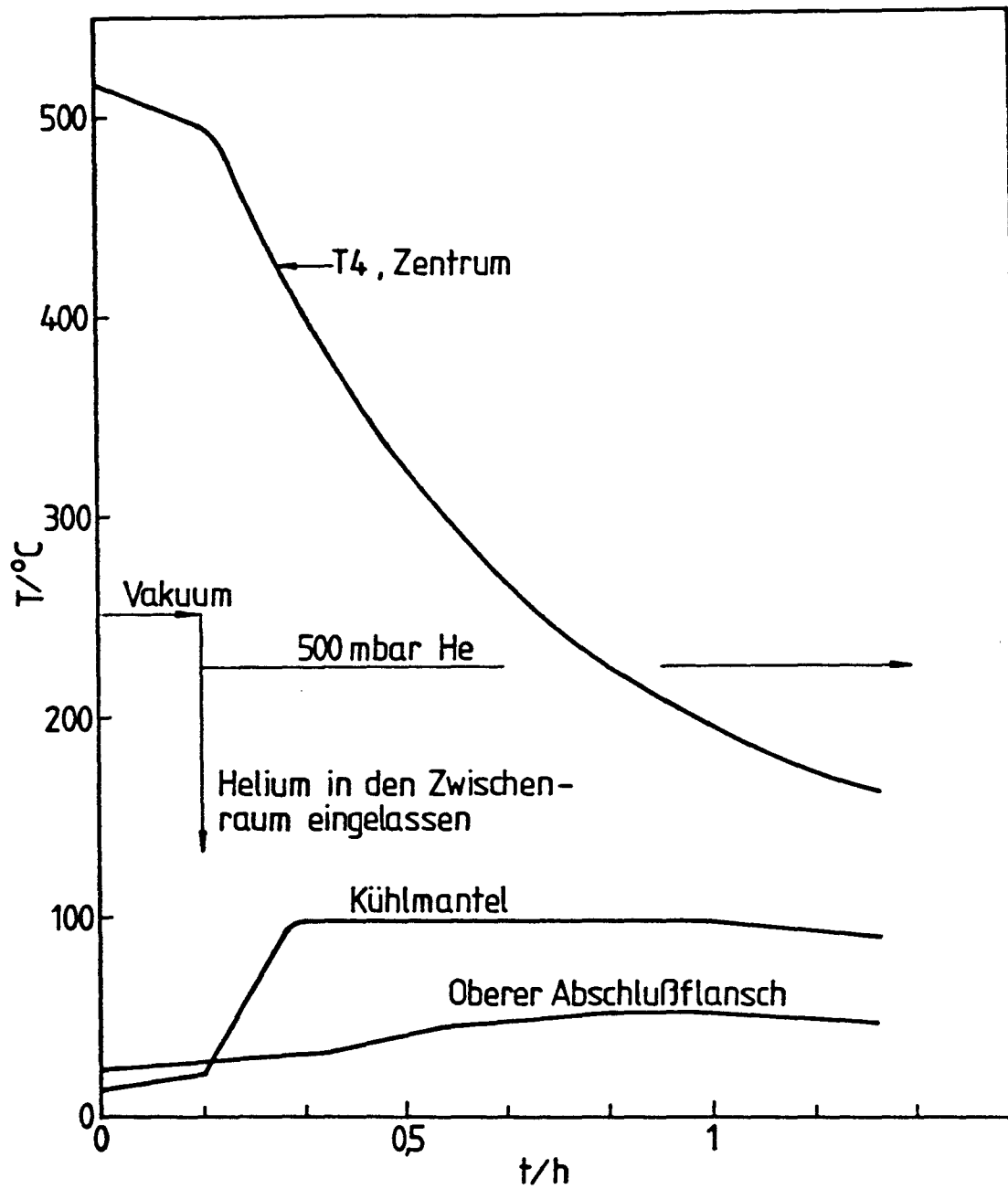


Abb. 26 Temperaturen an wichtigen Behälter-Bauteilen bei Ausfall der Kühlung (Ausgangszustand: Heißer Getterbehälter)

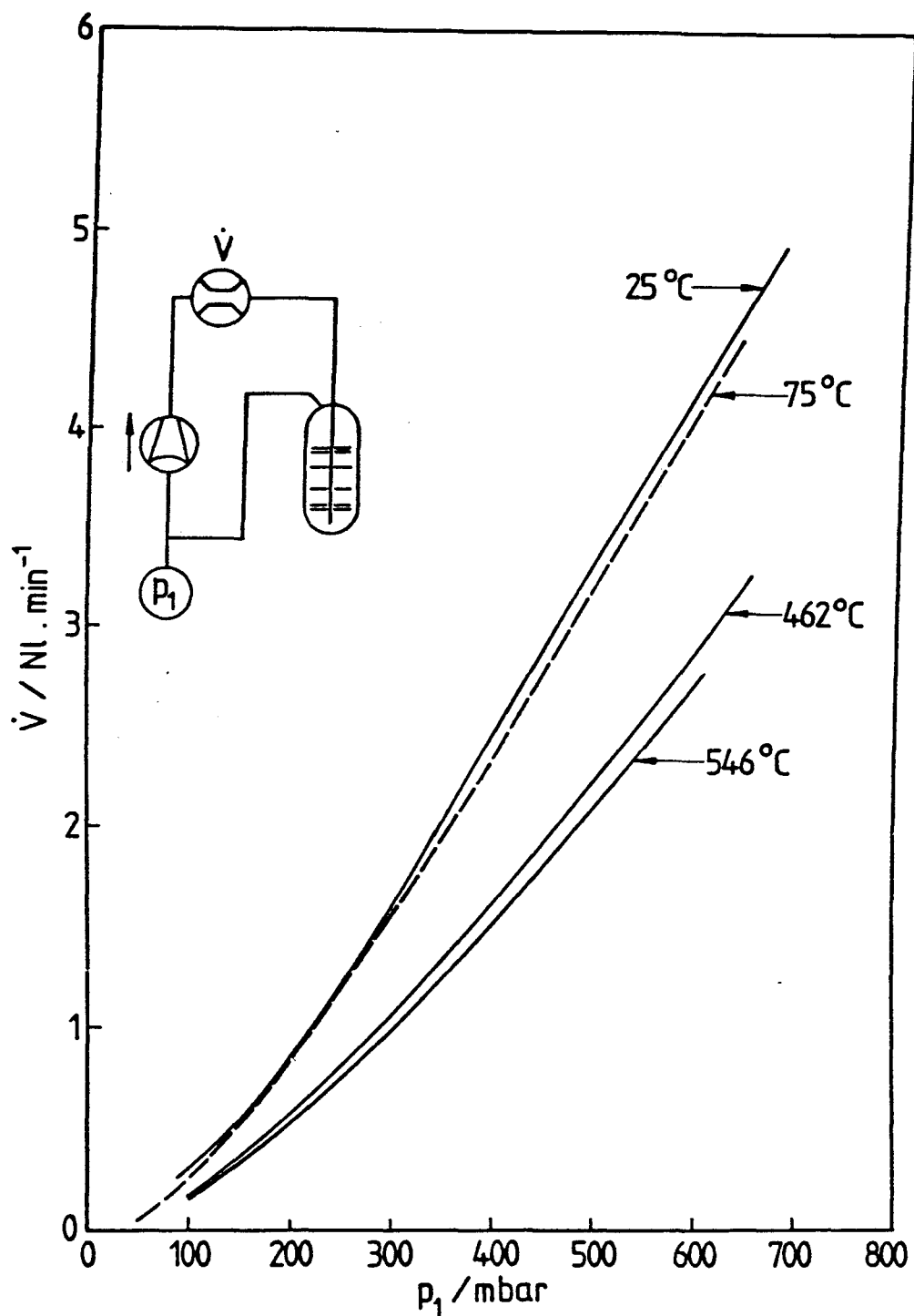


Abb. 27 Mit Hilfe des Kompressors (Kap. 3.2.1.) erzwungener Helium-Durchfluß durch den Lagerbehälter bei verschiedenen Temperaturen (vor der erstmaligen Hydrierung)

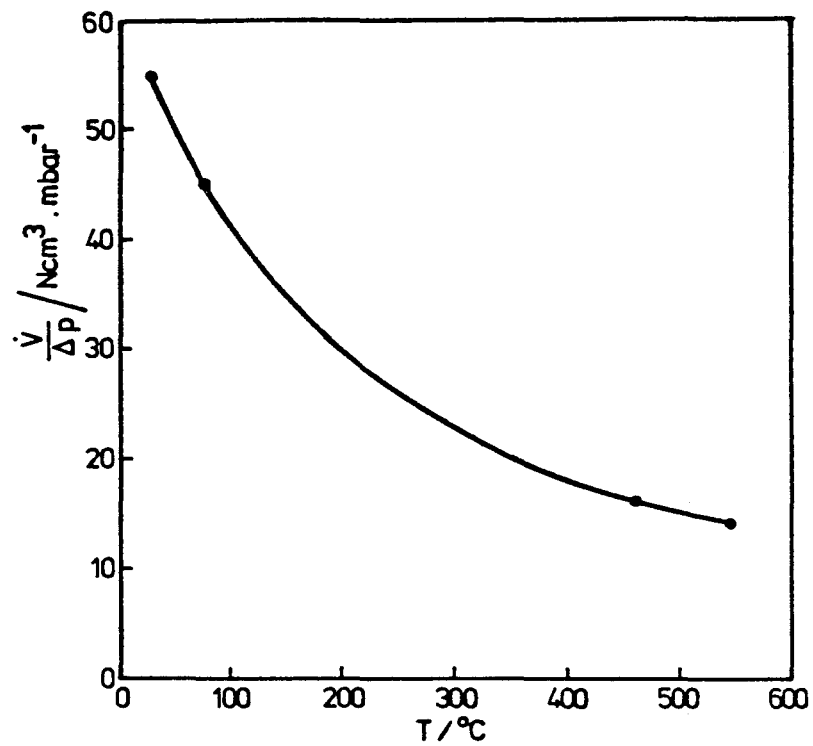


Abb. 28 Durchflußverhalten des Prototyp-Behälters  $\dot{V}/\Delta p$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei 500 mbar (siehe Text)

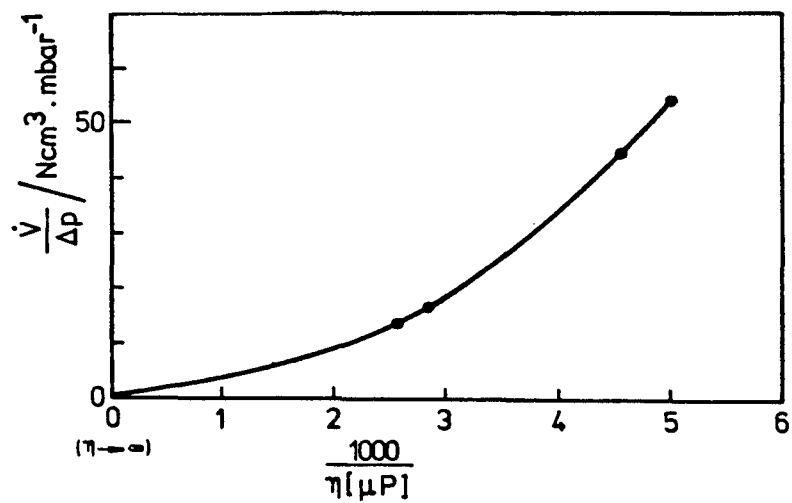


Abb. 29 Durchflußverhalten des Prototyp-Behälters  $\dot{V}/\Delta p$  in Abhängigkeit von  $1000/\eta$  bei 500 mbar (siehe Text)

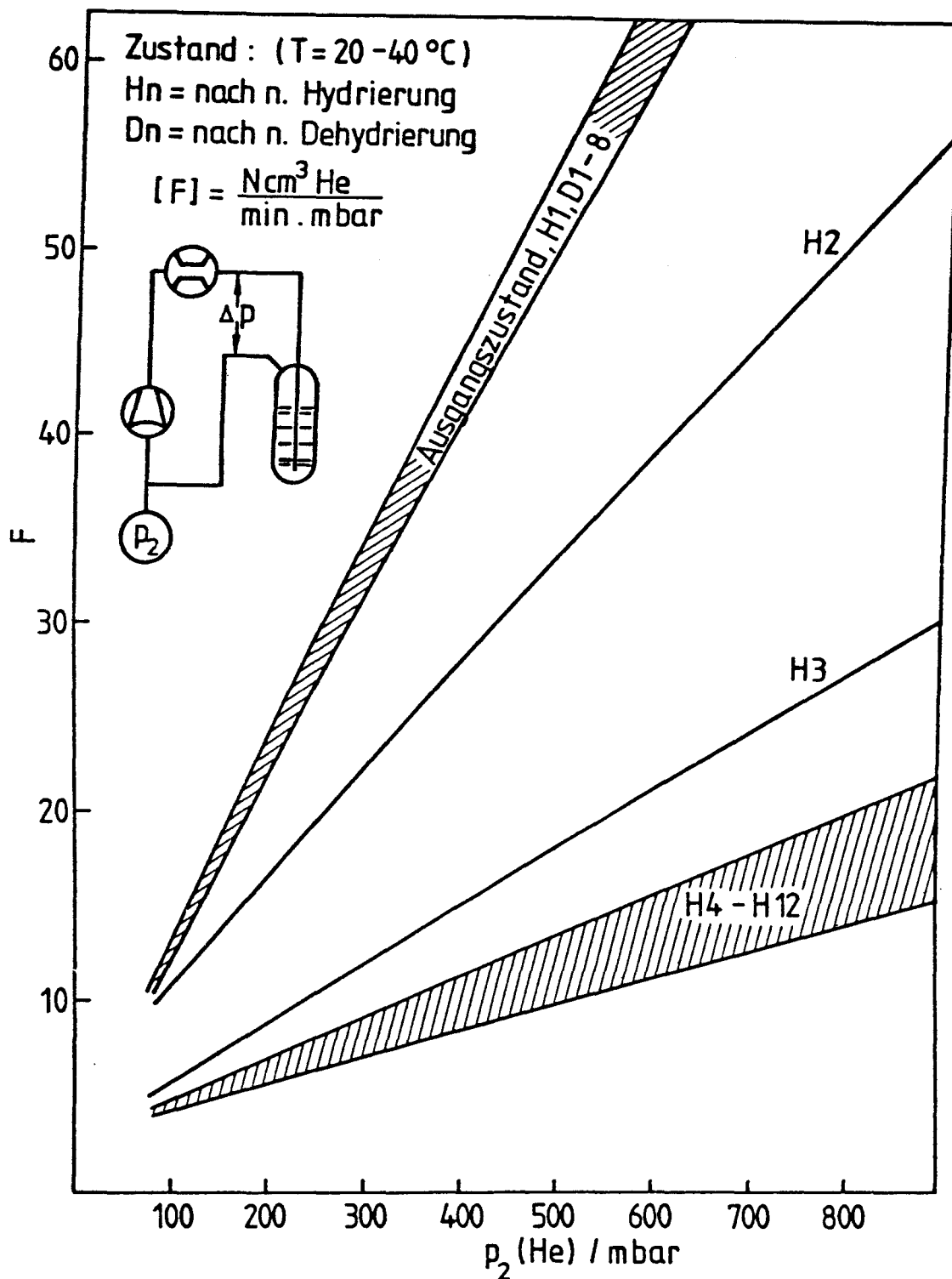


Abb. 30 Ergebnisse der Gas-Durchflußmessungen durch den Tritium-Lagerbehälter in Abhängigkeit vom Zustand und der Zyklenzahl

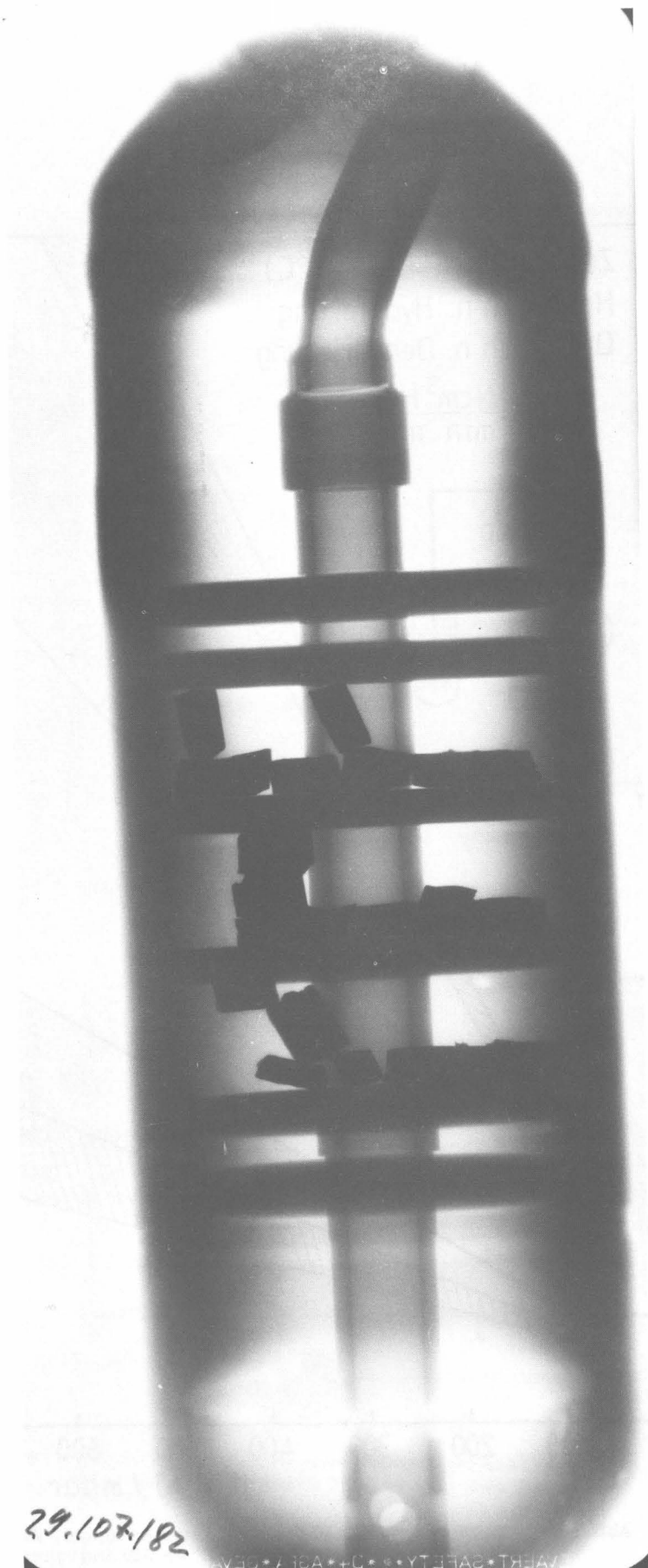


Abb. 31 Röntgenaufnahme des fertiggestellten Prototyp-  
Getterbehälters

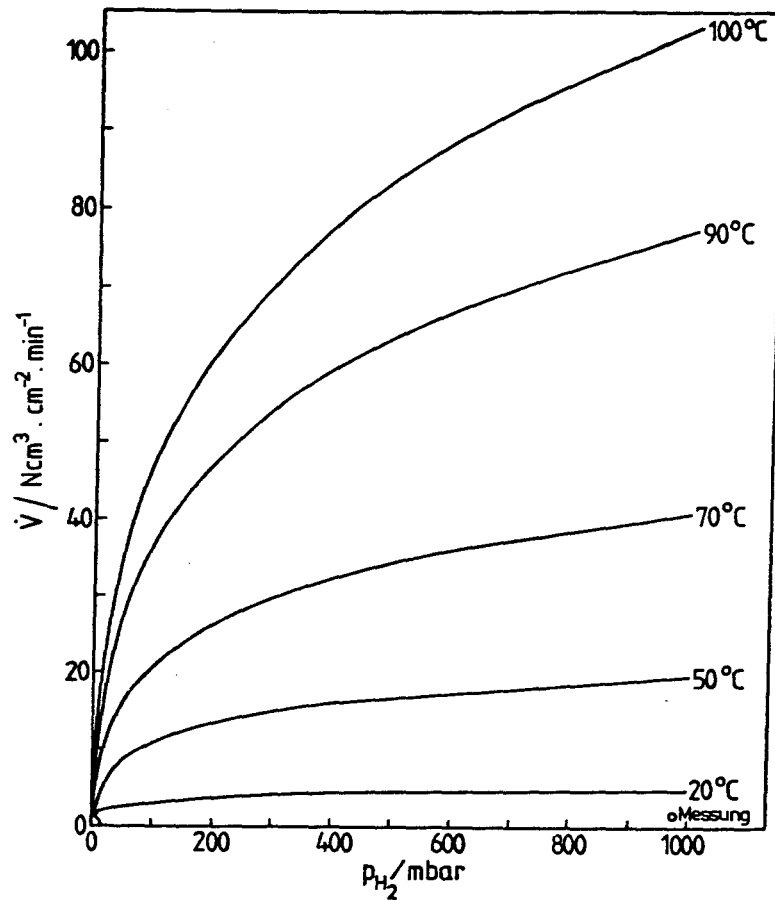


Abb. 32 Maximal zu erwartende Reaktionsgeschwindigkeit eines unformierten Lagerbehälters mit Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen als Funktion des Gasdruckes (nach Wicke und Otto (5))

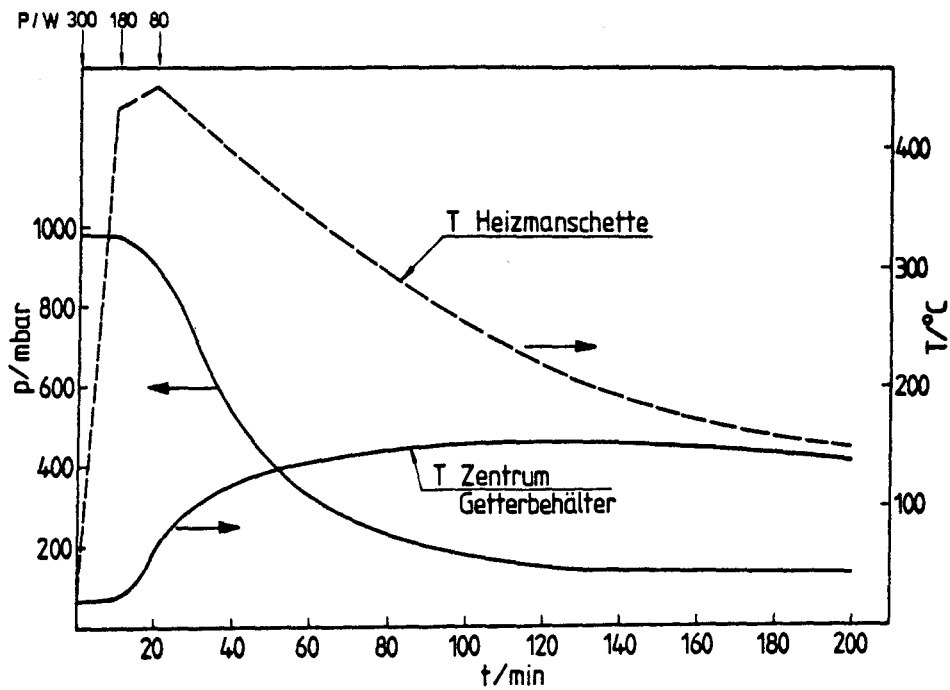


Abb. 33 Zeitliche Veränderung von Temperatur und Wasserstoffdruck während des ersten Hydrierexperimentes am Prototyp-Lagerbehälter

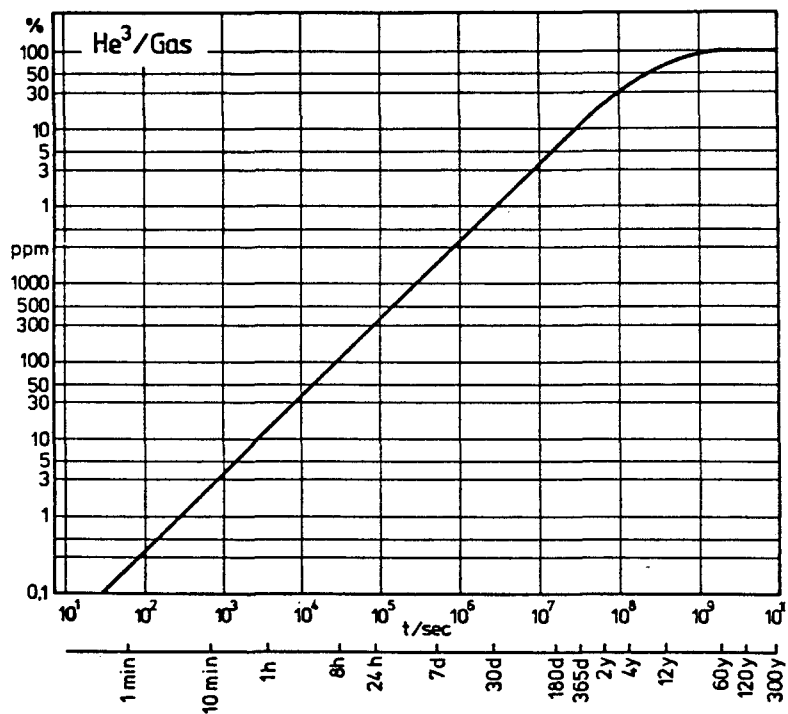


Abb. 34 Zeitlicher Anstieg der  $^3\text{He}$ -Konzentration in Tritium-Gas

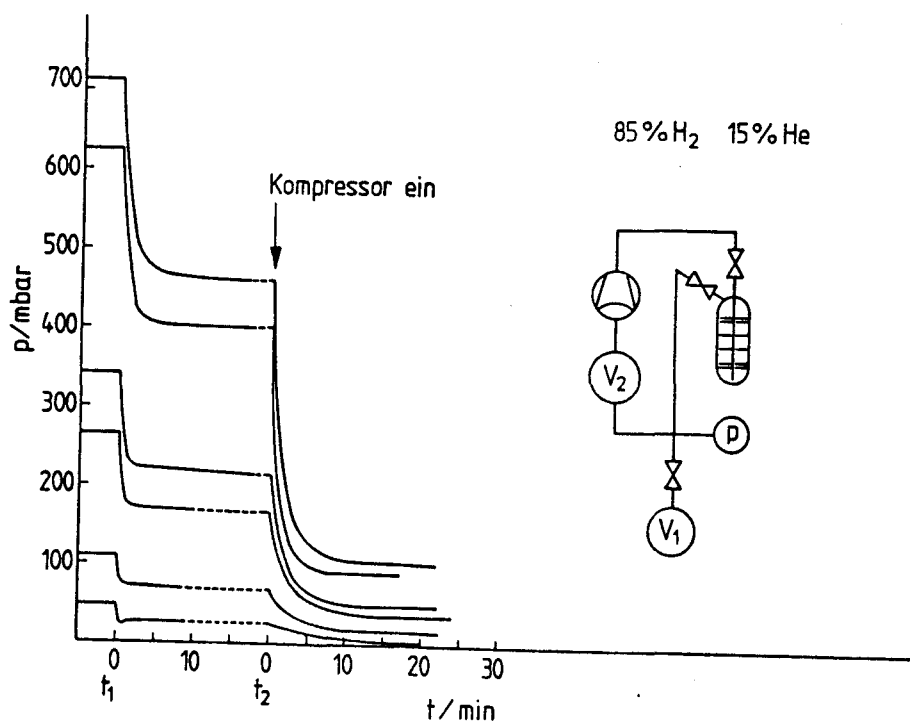


Abb. 35 Wasserstoff-Aufnahme des Getterbehälters aus einem Helium-Wasserstoff-Gemisch bei verschiedenen Drucken

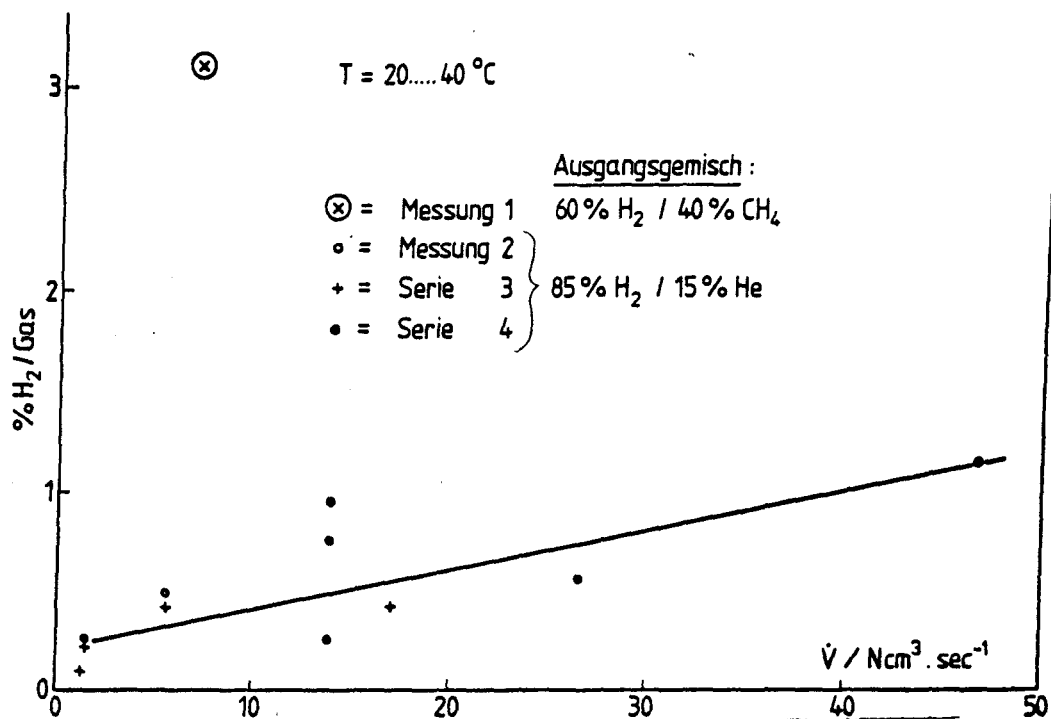


Abb. 36 Wasserstoff-Endkonzentrationen nach einmaligem Durchgang eines Mischgases durch den Getterbehälter in Abhängigkeit von der in der Zeiteinheit zufließenden Gasmenge

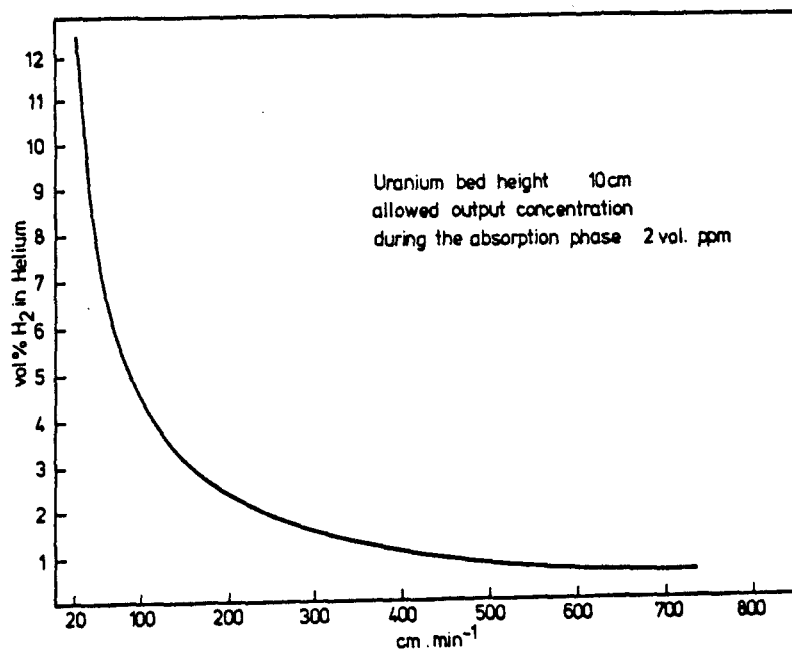


Abb. 37 Anfangskonzentration von Wasserstoff in Helium als Funktion der linearen Gasgeschwindigkeit, welche eine Endkonzentration  $\leq 2$  vpm  $\text{H}_2$  in He zu erreichen gestattet (entnommen (32)).



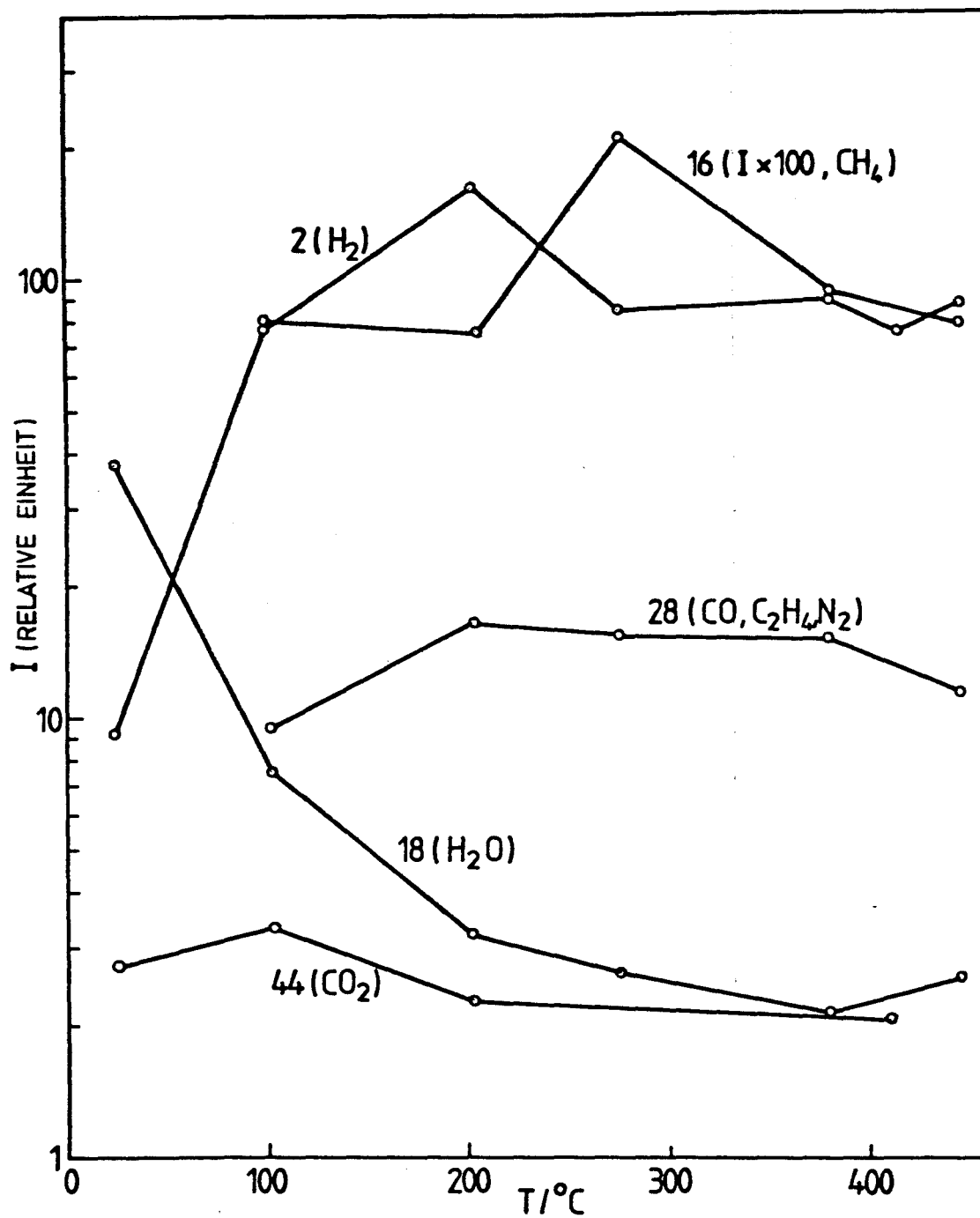


Abb. 38 Zusammensetzung des Restgases im Behälterzwischenraum in Abhängigkeit von der Temperatur des Getterbehälters